

Strukturalne i termiczne metody charakteryzacji materiałów

prowadzący : **dr inż. Marcin Małys**
(malys@if.pw.edu.pl)
dr inż. Michał Struzik
(...)

gdzie nas szukać:
pok. 333 lub 711 Gmach Mechatroniki (tel. 8405 lub 8216)

zajęcia laboratoryjne: **pok. 20 i 14 Gmach Fizyki**

Informacje: <http://malys.if.pw.edu.pl/>

Regulamin

2 metody doświadczalne (XRD, DTA/DSC)

prowadzący:

dr inż. Marcin Małys (XRD),
dr inż. Michał Struzik (DTA/DSC),

Wymiar godzin przedmiotu, : **15 g. wykładu + 15g. lab.**

- **XRD : 3 spotkania wyk. po 2 g. + 3 spotkania lab. po 3 g.**
- **DTA : 3 spotkania lab. po 4 g. + 1 spotkanie po 3 g.
(do ustalenia...)**

Podczas zajęć można zdobyć maksymalnie **30 pkt.**

Uzyskanie **15 pkt.** zalicza przedmiot

Z każdej części przedmiotu czyli danej metody pomiarowej student może otrzymać: 15 pkt., za wykonanie ćwiczenia

w tym 4 pkt. za wejściówkę,
 6 pkt. za sprawozdanie,
 5 pkt. za **obronę sprawozdania**

- prowadzący metodę może tutaj dokonać modyfikacji

Zaliczenie końcowe, które będzie miało formę obrony pracy.

Do zaliczenia końcowego podchodzą studenci zespołowo.

Na początku każda z osób z zespołu prezentuje wyniki.

Następnie przeprowadzona zostaje krótka rozmowa stwierdzająca zrozumienie poszczególnych metod poprzez zespół.

Należy podkreślić, iż każda osoba z grupy oceniana jest indywidualnie.

Wejściówka będzie przeprowadzona na początku pierwszego laboratorium, niezaliczenie wejściówki skutkuje przeprowadzeniem jej ponownie w następnym terminie laboratorium z możliwością zdobycia maksymalnie 2 pkt. Tym samym kolejne nie zaliczenie wejściówki prowadzi do uzyskania 0 pkt. z danej metody pomiarowej.

Sprawozdania muszą być oddane w nieprzekraczalnym **terminie 2 tygodni** po zakończeniu każdej metody.

Każdy z prowadzących ustala własne wytyczne dotyczące zawartości sprawozdania.

Każdy student ma możliwość skonsultowania sprawozdania z prowadzącym przed oddaniem do oceny.

Nie ma możliwości poprawy sprawozdania.

Sprawozdania oddane po terminie nie będą oceniane.

Nie ma możliwości poprawy niezaliczonej części przedmiotu tj. metody pomiarowej.

Nawet w przypadku zgromadzenia wystarczającej do zaliczenia ilości punktów student musi podejść do rozmowy końcowej.

W przypadku nie zliczenia końcowej prezentacji – student nie zalicza przedmiotu.

W przypadkach szczególnych, nieujętych w regulaminie, decyzję podejmuje prowadzący przedmiot.

Metody dyfrakcyjne do wyznaczania struktury krystalicznej materiałów

„XRD”

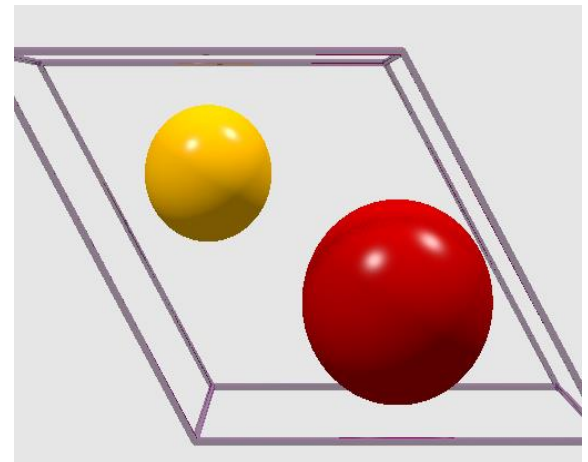
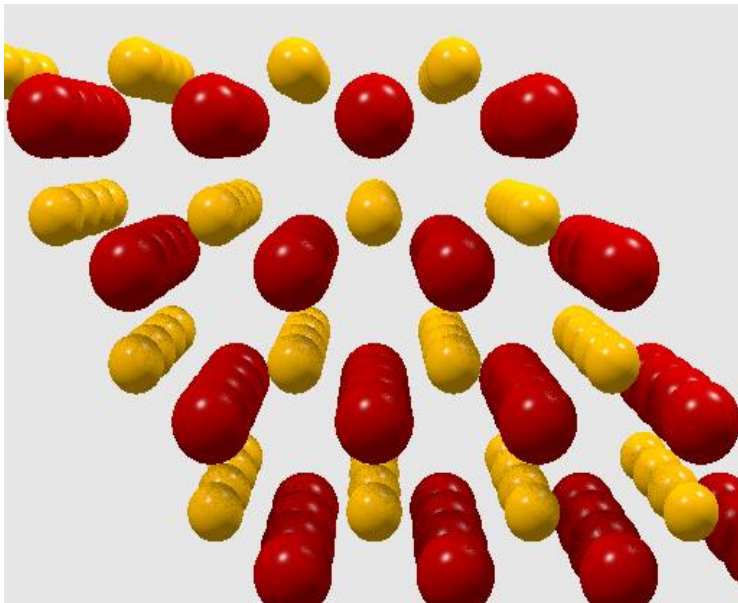
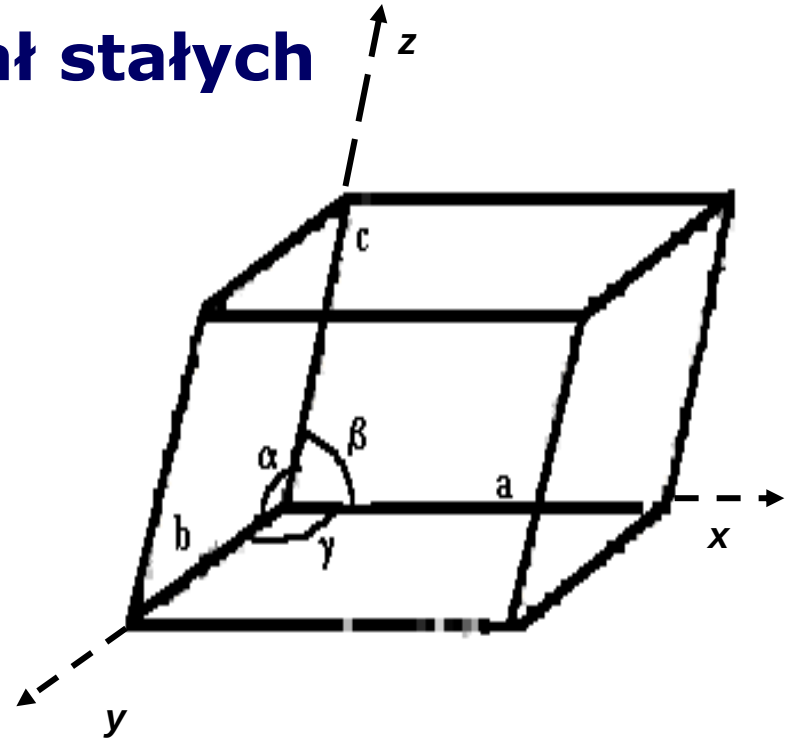
prowadzący : **dr inż. Marcin Małys**

Komórka elementarna: budulec krystalicznych ciał stałych

Podstawowe parametry, które definiują komórkę elementarną:

a , b , c = wymiary komórki wzdłuż x , y , z

α , β , γ = kąty pomiędzy b, c (α); a, c (β);
 a, b (γ)

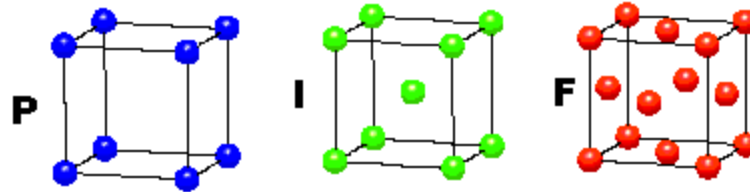


Podstawowe typy komórek kryształów

CUBIC

$$a = b = c$$

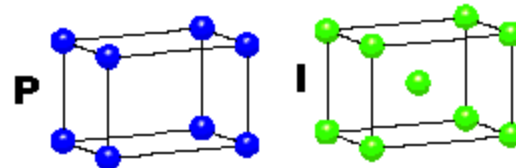
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

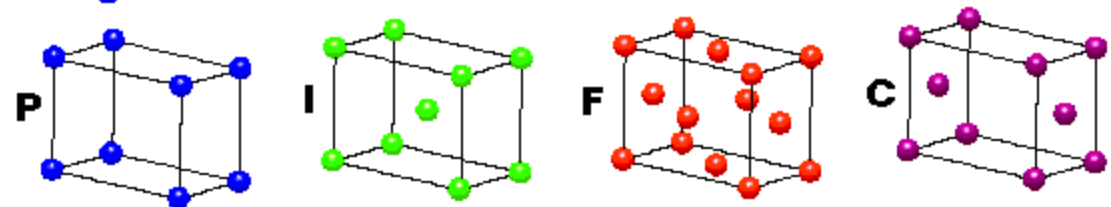
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

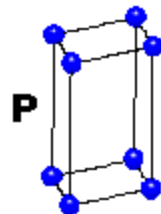


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

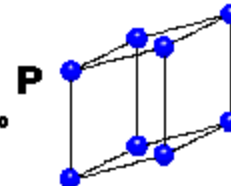
$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

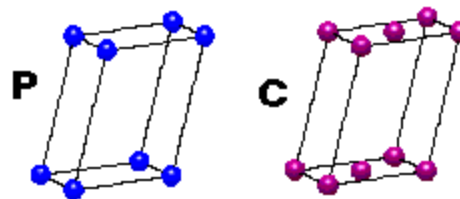


MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

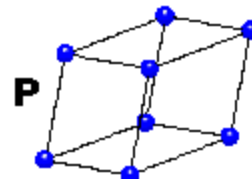
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

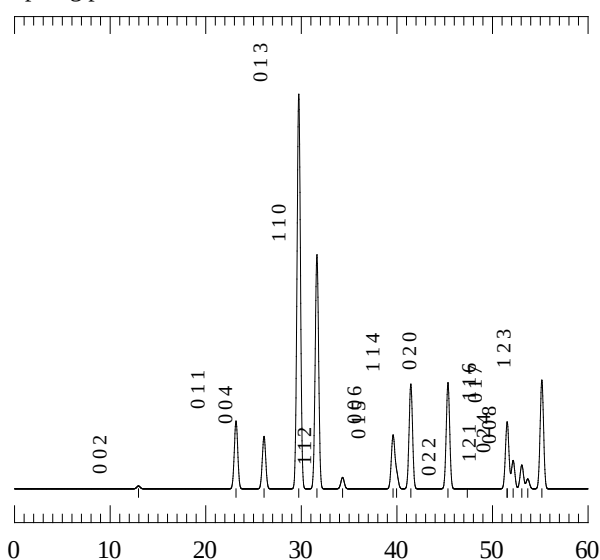
Opis struktury krystalicznej

BaLaMnO₄ (struktura typu K₂NiF₄):

Grupa przestrzenna ***I4/mmm*** (# 139)

$a = b = 4 \text{ \AA}$, $c = 13.65 \text{ \AA}$

BaLaMnO₄
Lambda: 1.54178 Magnif: 1.0 FWHM: 0.200
Space grp: I4/mmm Direct cell: 4.0000 4.0000 13.6568 90.00



Ba(56) = 0,0,0.35

La(57) = 0,0,0.35

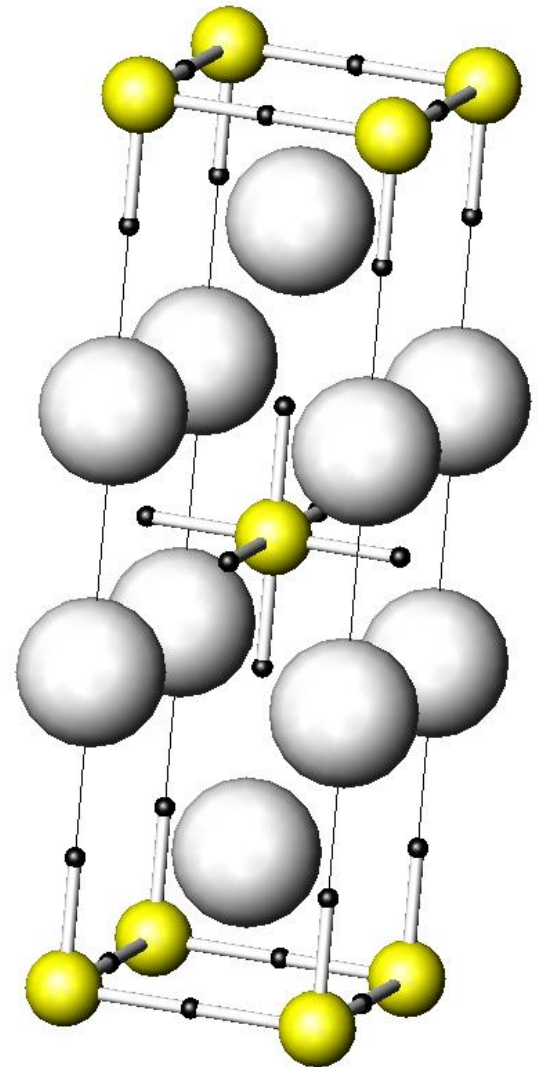
Mn (25) = 0,0,0

O1(8) = 0,1/2,0

O2(8) = 0,0,1/4

dyfraktogram:

$h+k+l$ = nieparzyste, - refleksy niewidoczne



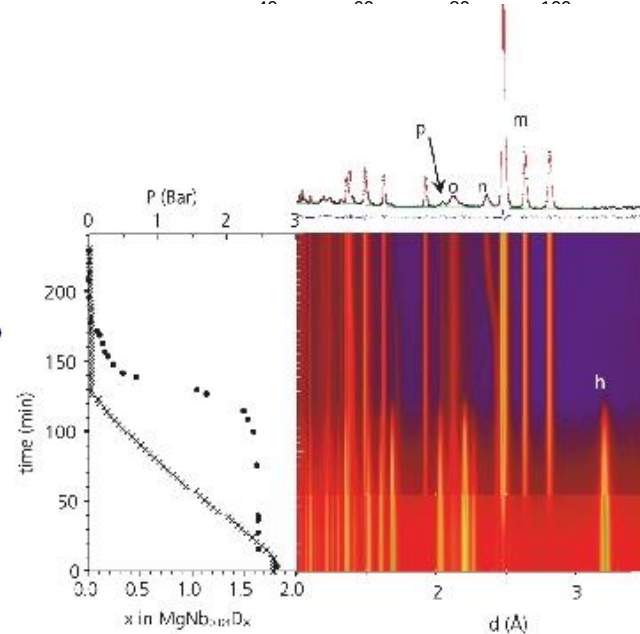
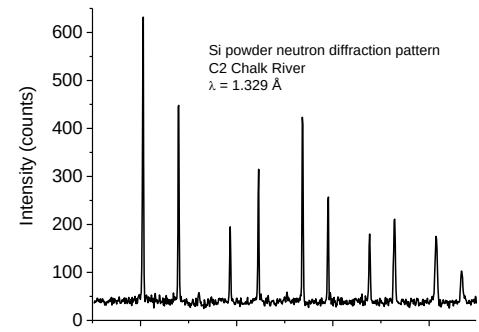
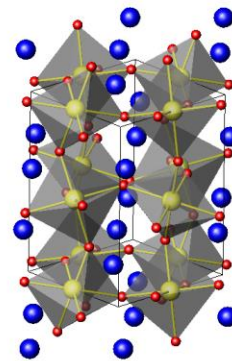
Co możemy uzyskać z metod dyfrakcyjnych:

dyfrakcja = tutaj elastyczne rozproszenie

fala padająca λ = fala odbita λ

Co możemy uzyskać:

- identyfikacja materiału/faz
- wyznaczenie parametrów struktury
- szacowanie uporządkowania struktury
- przejścia fazowe
- identyfikacja reakcji chemicznych
- powiązanie własności strukturalnych z innymi własnościami fizycznymi



Wyznaczanie struktury ciał stałych metodami dyfrakcyjnymi

Trzy podstawowe techniki:

Dyfrakcja X-ray

na monokryształach
na polikryształach (metoda proszkowa)

Dyfrakcja elektronów

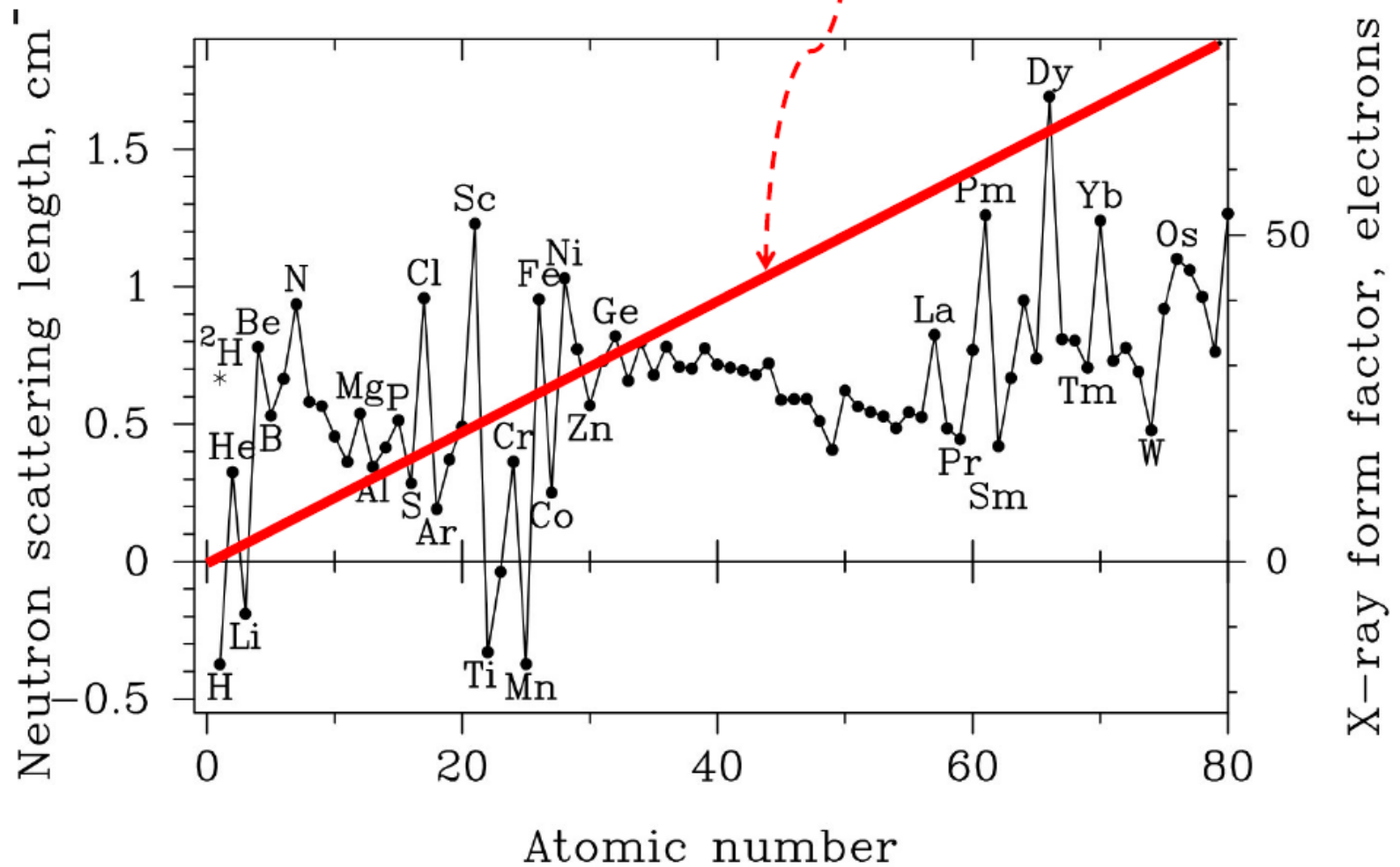
Dyfrakcja neutronów

Na czym polega dyfrakcja X na kryształach

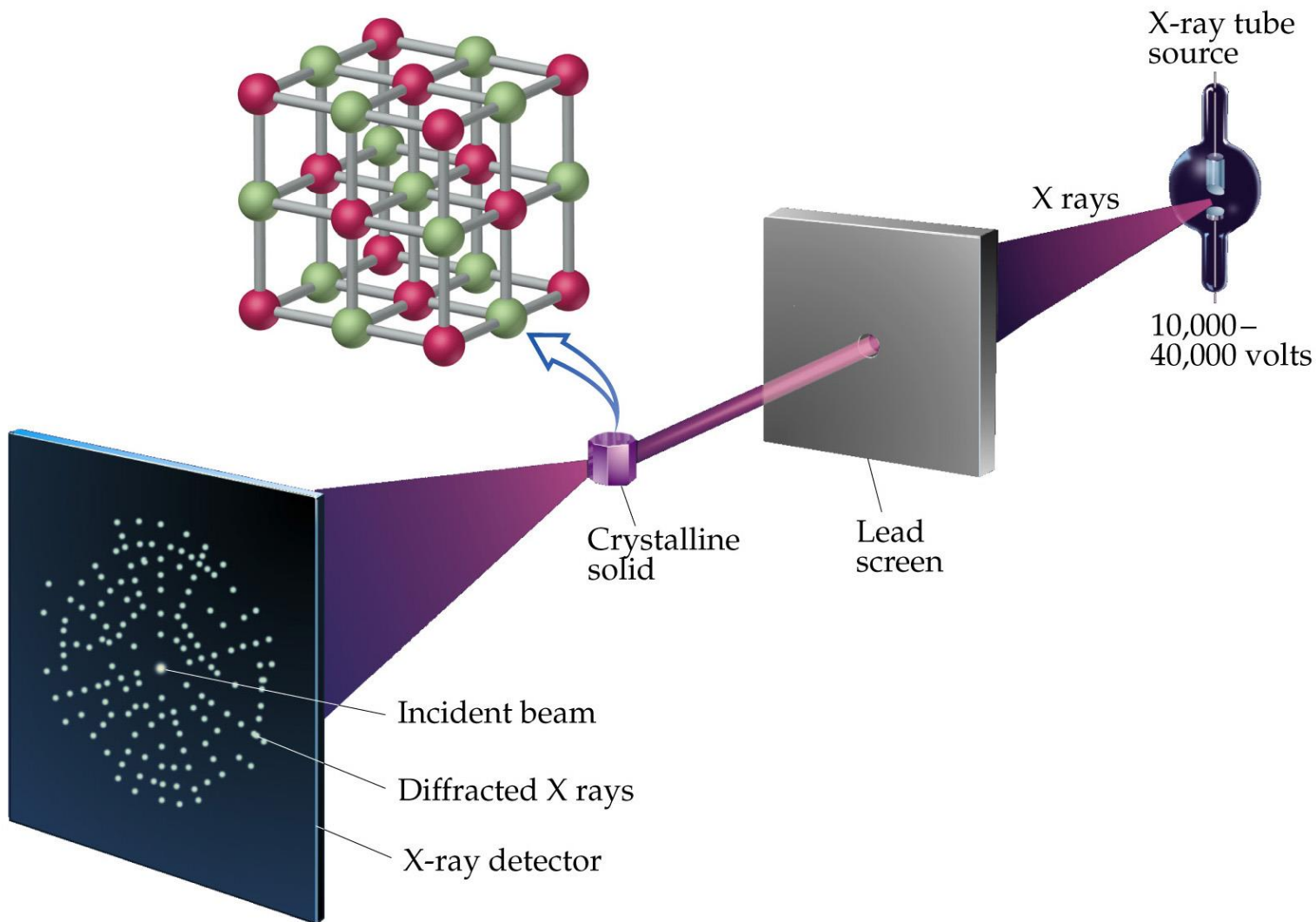
Fale rentgenowskie (X-rays) przechodząc przez kryształ są uginane pod różnymi kątami: proces **dyfrakcji i interferencji**

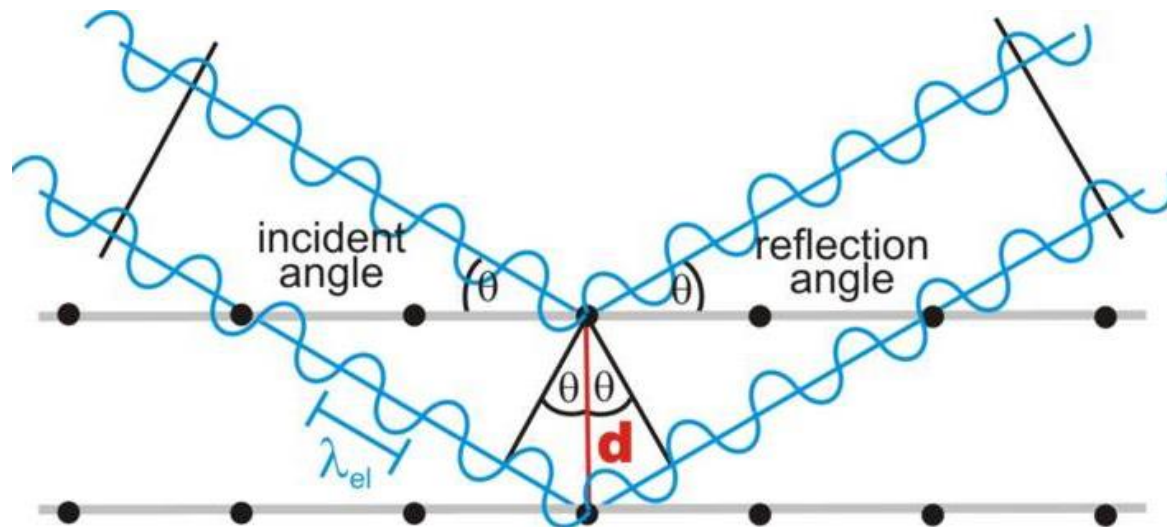
Fale rentgenowskie oddziałują z elektronami atomów kryształu, tzn. są rozpraszane przez chmury elektronów w atomach.

Comparison of Neutron and X-ray Atomic Scattering Powers



Kąty pod jakimi fale rentgenowskie są uginane zależą od odległości pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez atomy w kryształach. Fale uginane przez równoległe płaszczyzny ulegają wzmocnieniu gdy „są w fazie”. Wzmocnienie widoczne jest na kliszy w postaci kropek.





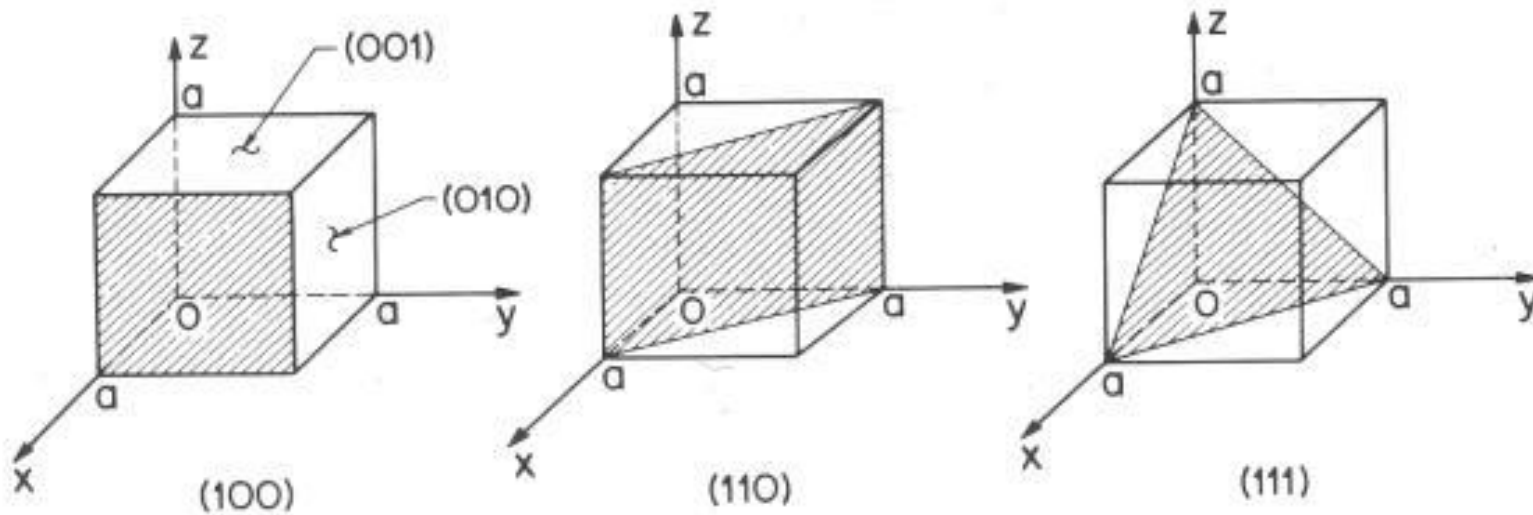
Fale uginane przez równoległe płaszczyzny ulegają wzmocnieniu gdy „są w fazie”. Wtedy musi być spełniony warunek BRAGGÓW:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

W zależności od struktury krystalicznej może być wiele płaszczyzn o różnych odległościach d .

Płaszczyzny sieciowe i wskaźniki Millera

Każda grupa równoległych płaszczyzn definiowana jest przez trójkę liczb (h, k, l)

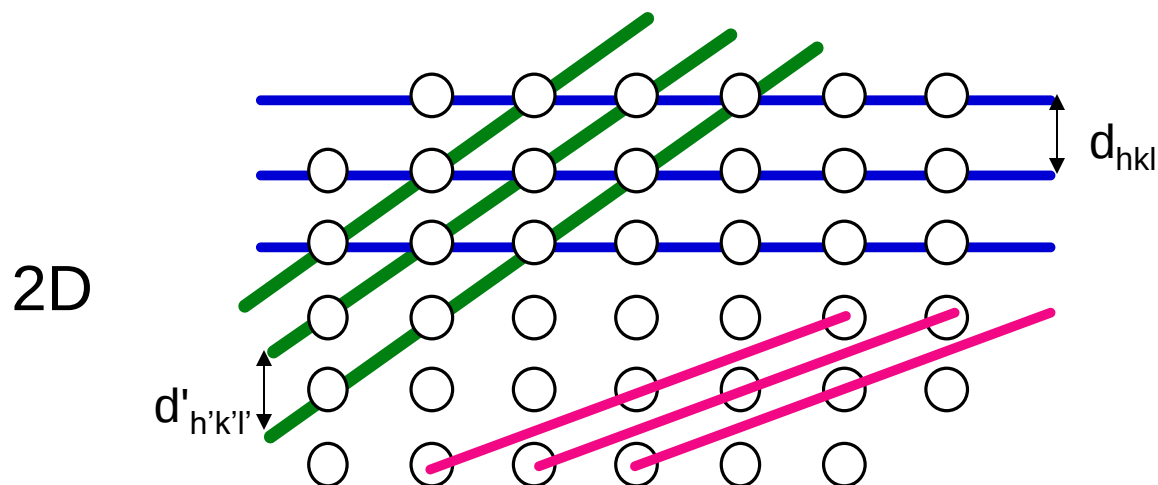


Wskaźniki (h,k,l) są definiowane: $h = \frac{1}{X}, k = \frac{1}{Y}, l = \frac{1}{Z}$

gdzie tutaj X, Y, Z są wartościami przecięcia płaszczyzny z osiami a, b, c

(0kl)	x
(h0l)	rodzina płaszczyzn równoległa do y
(hk0)	z

Odległość między płaszczyznami z danej rodziny płaszczyzn (h,k,l) oznaczamy (d_{hkl})



$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Znając rodzaj struktury, wartości d_{hkl} , można policzyć rozmiar komórki kryształu a , b , c .

Zależność pomiędzy odległościami d_{hkl} a rozmiarami komórki dla różnych struktur

Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Dla pozostałych struktur wzory są bardziej skomplikowane.

(uzupełnić ogólny wzór)

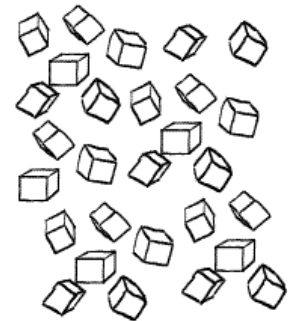
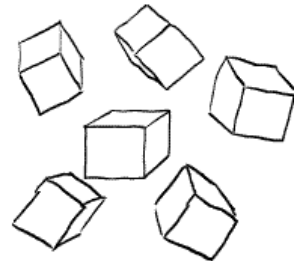
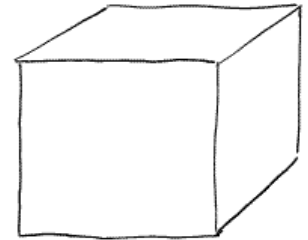
Dyfrakcja na polikryształach, „metoda proszkowa”

proszek = polikryształ

**duża liczba kryształitów o rozmiarach μm
ułożonych przypadkowo**

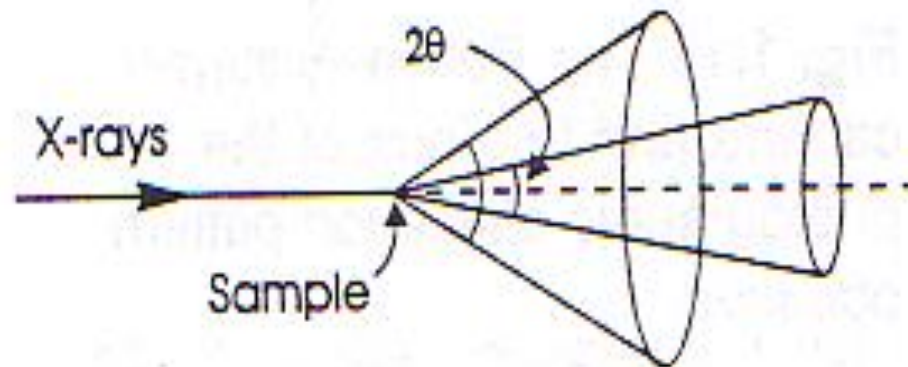
Zalety przygotowania materiału do badań

- proszki można przygotować w dużych ilościach
- łatwa synteaza wielu związków
- związki w przyrodzie przeważnie występują w formie polikrytalicznej



Dyfrakcja na polikryształach, „metoda proszkowa”

Ugięte fale rentgenowskie na próbce proszku polikrystalicznego tworzą stożki. Każdy stożek odpowiada ugięciu na jednej rodzinie płaszczyzn, odpowiada zatem jednej odległości d_{hkl}



(każdy stożek tworzony jest przez punkty-kropki powstające przez ugięcie od małych, zorientowanych przypadkowo, kryształków)

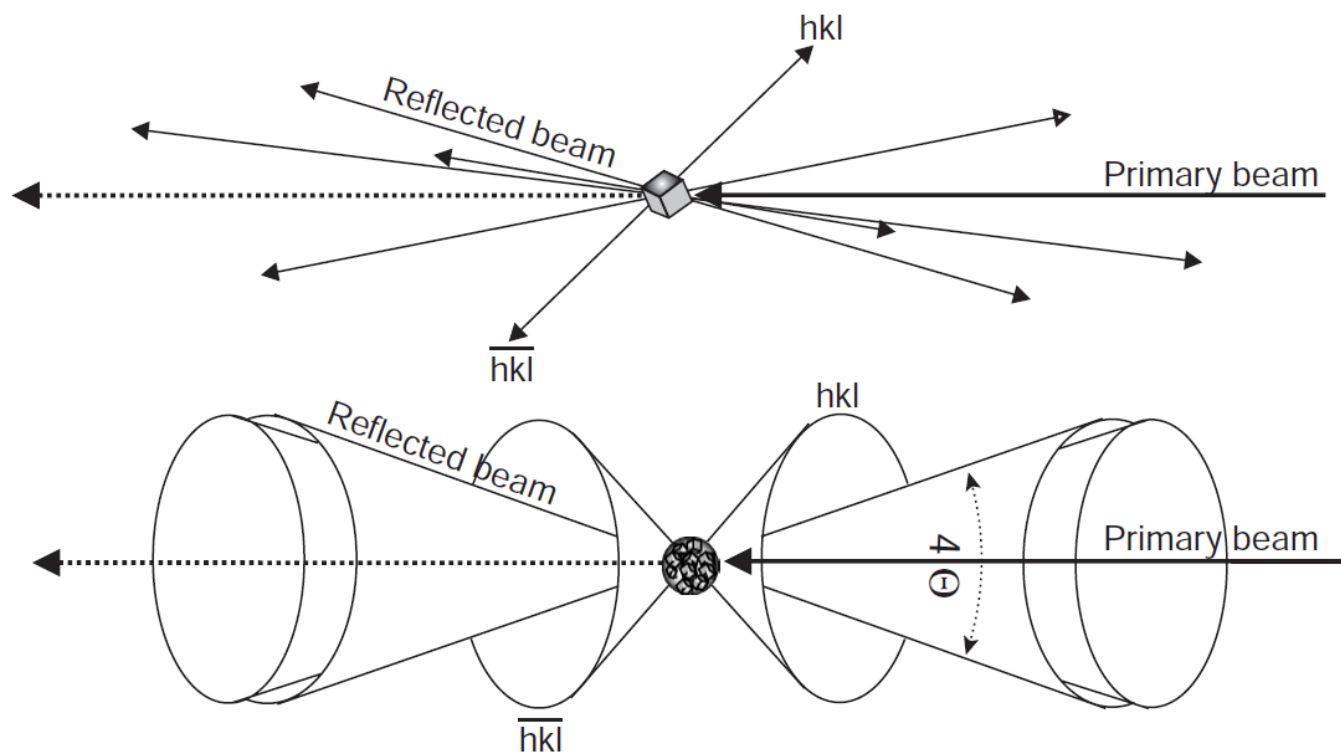
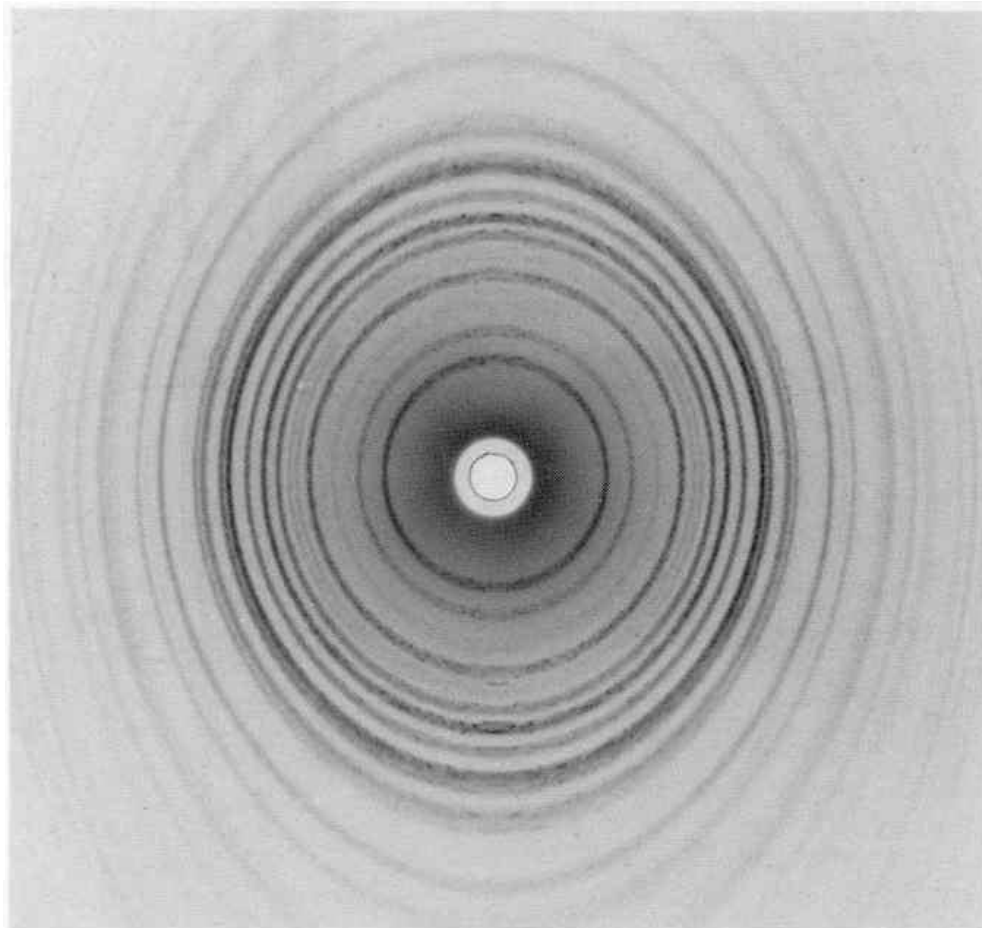
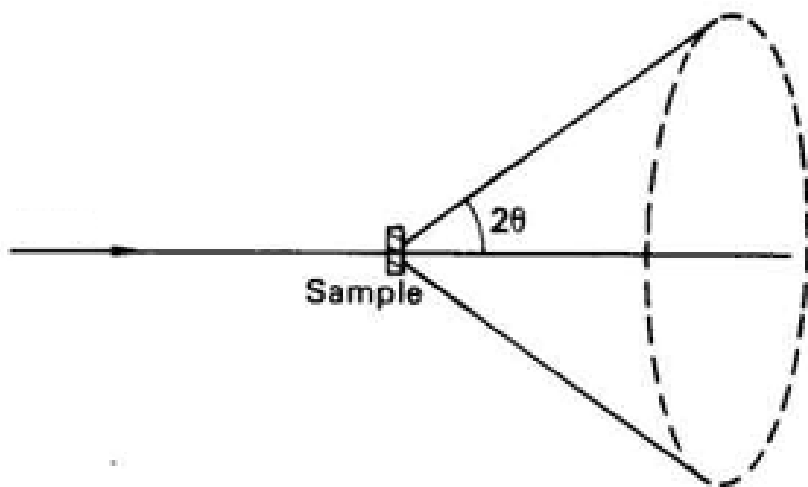
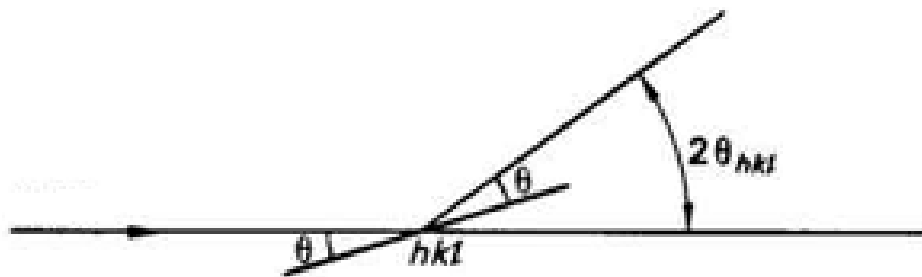


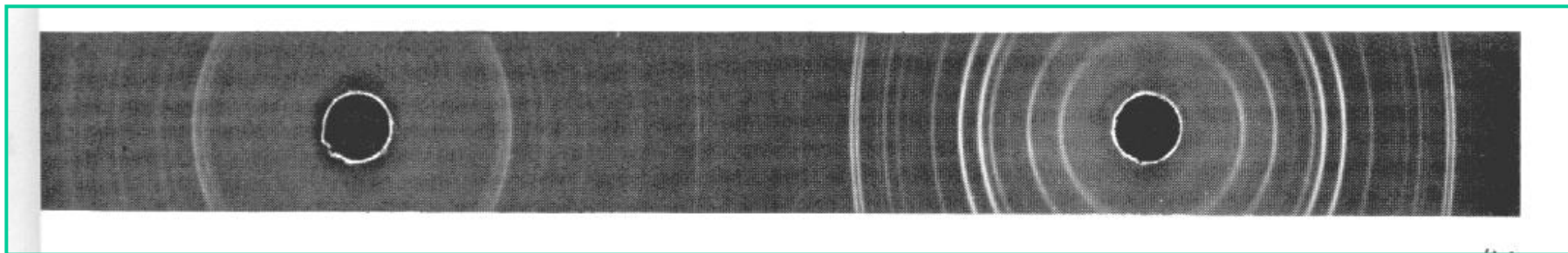
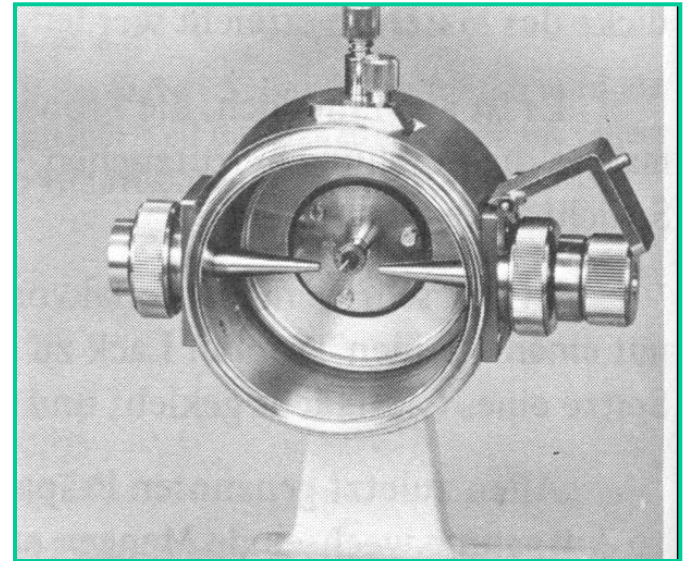
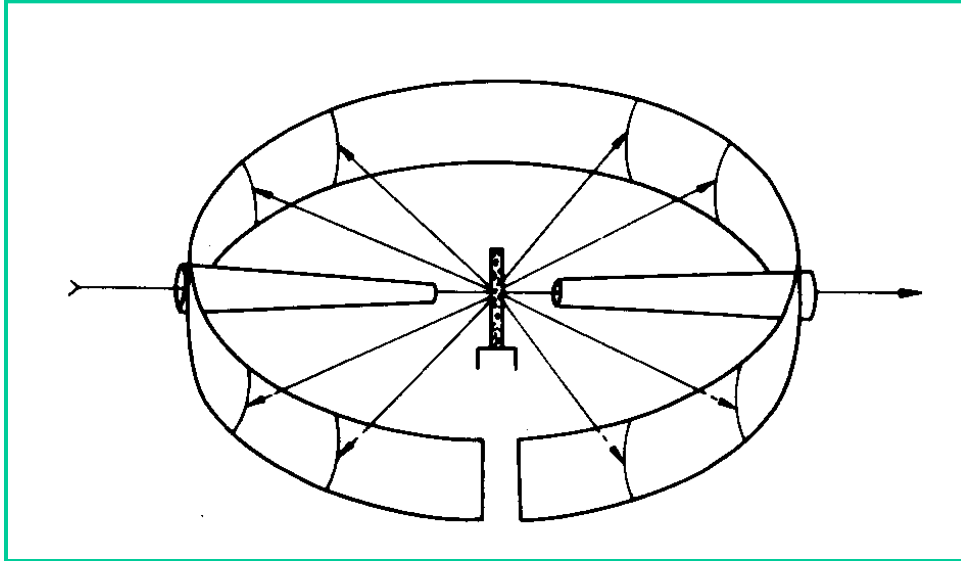
Figure 1.11 Comparison between the scattered beams originating from a single crystal (top) and a powder (bottom). For the latter, some Debye Scherrer cones are drawn.

Dyfrakcja na polikryształach, „metoda proszkowa”



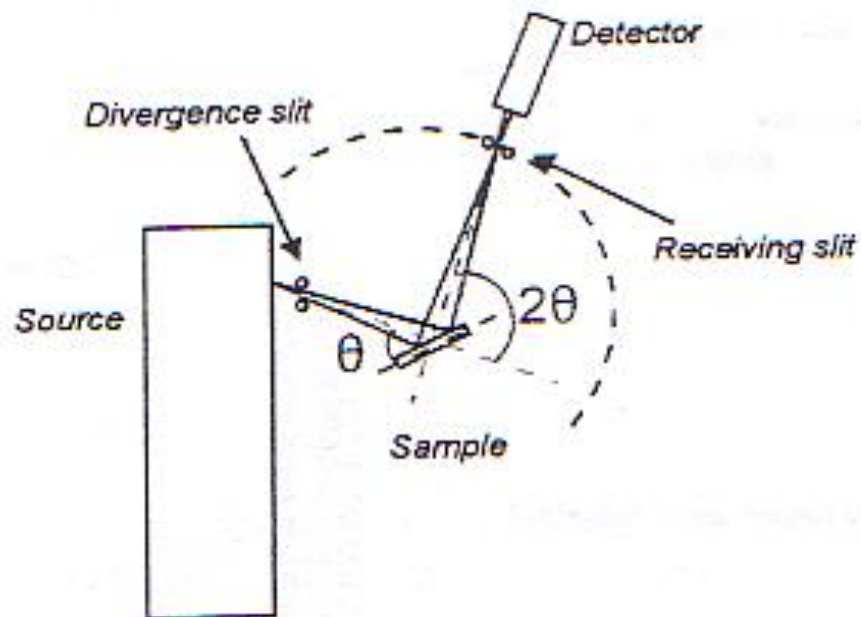
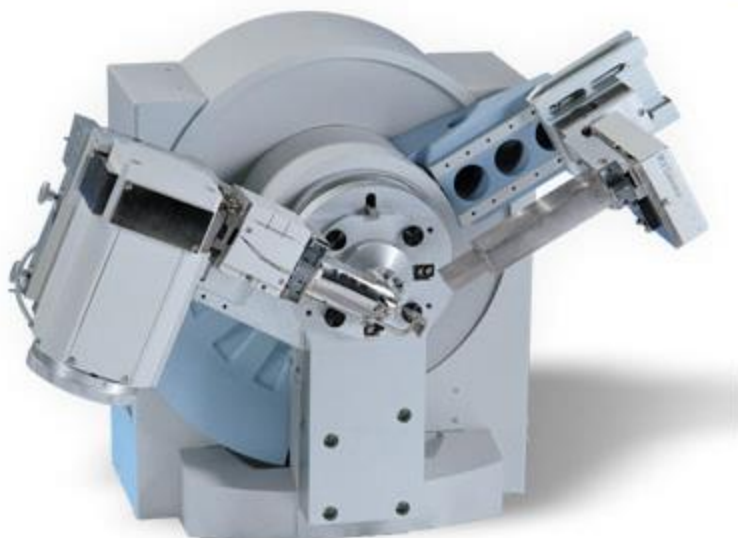
Dyfrakcja na polikryształach, metody pomiaru

Debye Scherrer Camera (photographic film)



Dyfrakcja na polikryształach, metody pomiaru

Dyfraktometr proszkowy



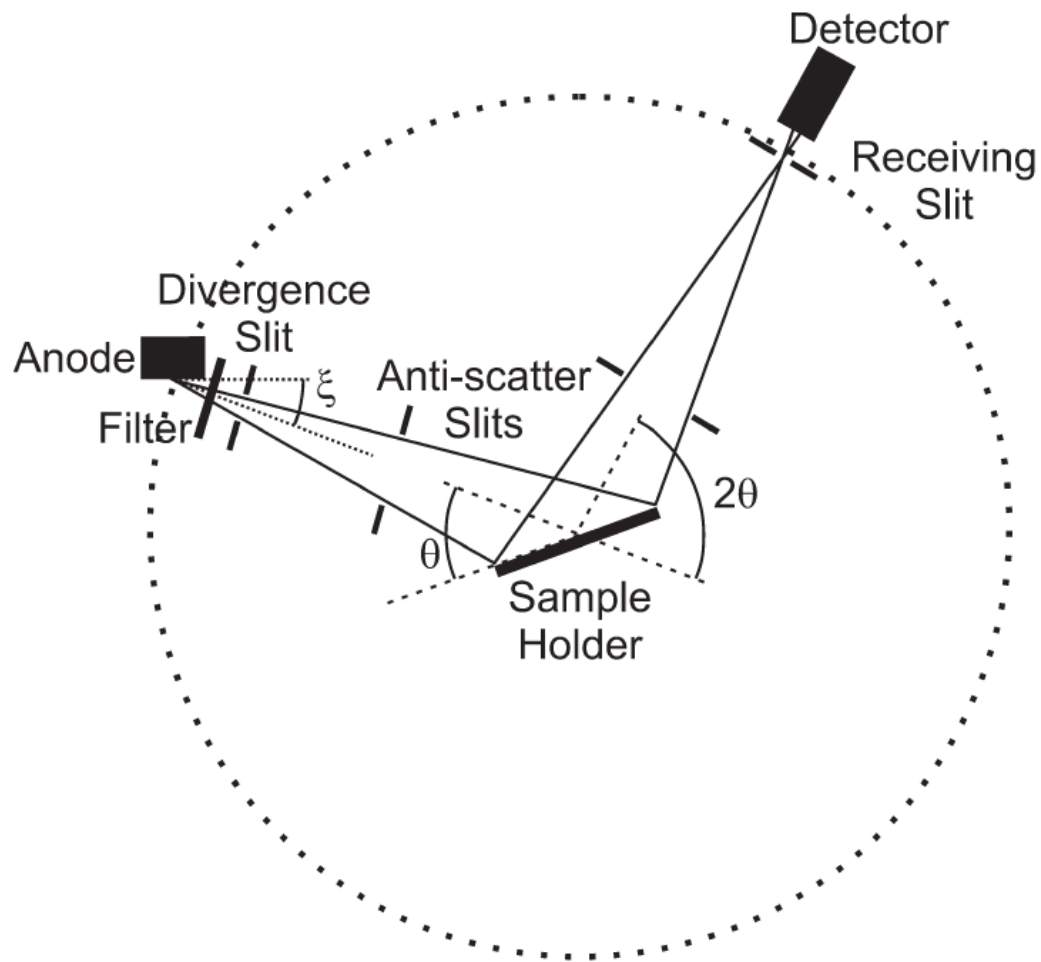
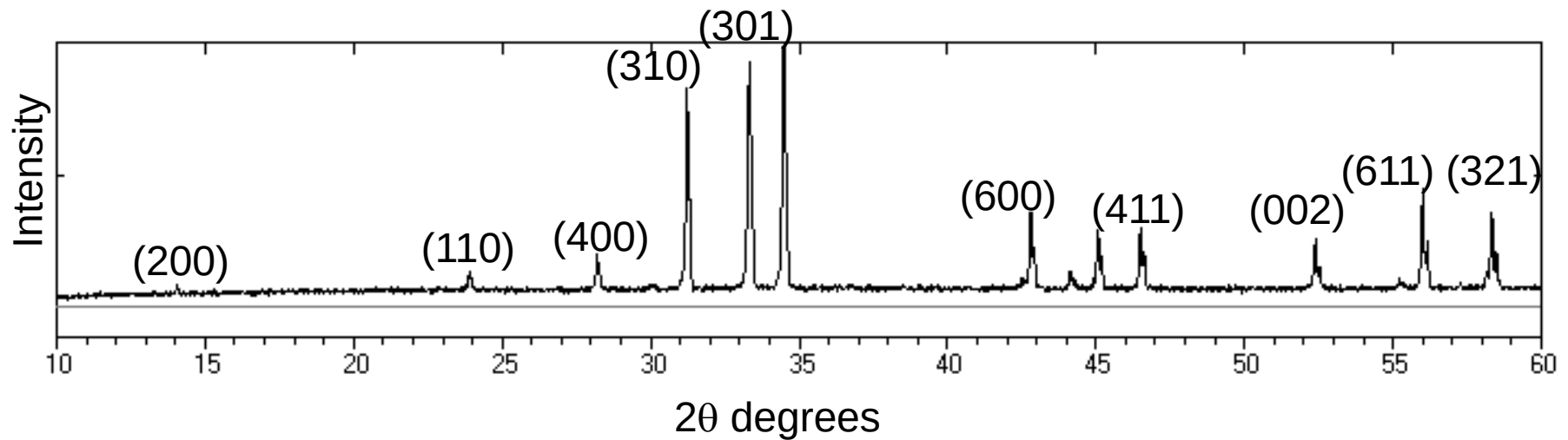


Figure 2.8 Basic Bragg Brentano geometry. The dotted circle centred on the sample

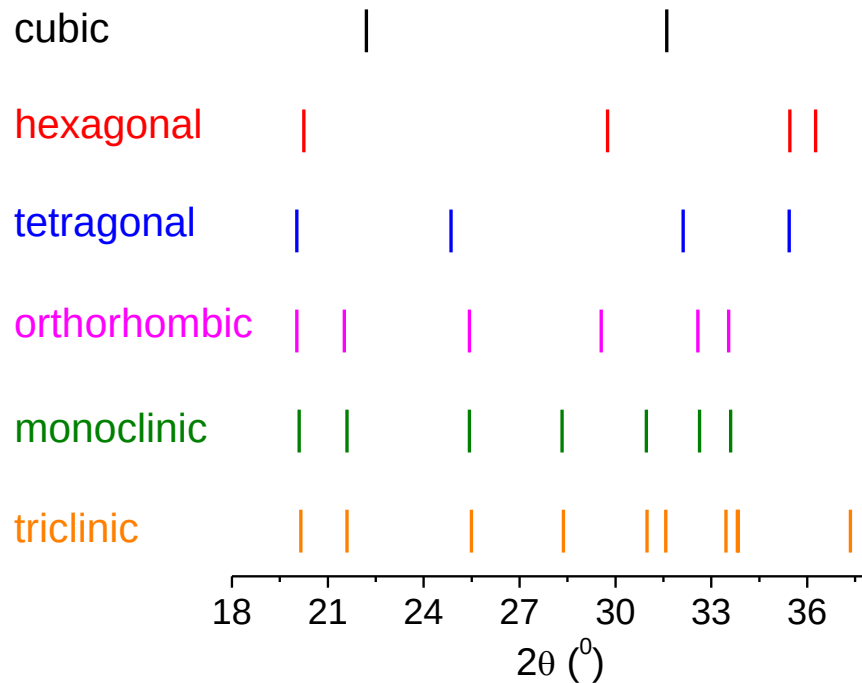
Detektor rejestruje intensywność promieniowania w funkcji kąta obserwacji. Intensywność w funkcji kąta tworzy dwuwymiarowy „obraz dyrakcyjny - dyfraktogram”, który jest charakterystyczny, unikalny dla danego materiału.

Każdy pik odpowiada ugięciu od konkretnej rodziny płaszczyzn (hkl).



Dyfrakcja na proszkach a symetria krystalu:

Pozycje pików dla komórek o różnej symetrii z $V = 64 \text{ \AA}^3$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).



Im „większa symetria” tym mniej widocznych pików dyfrakcyjnych

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

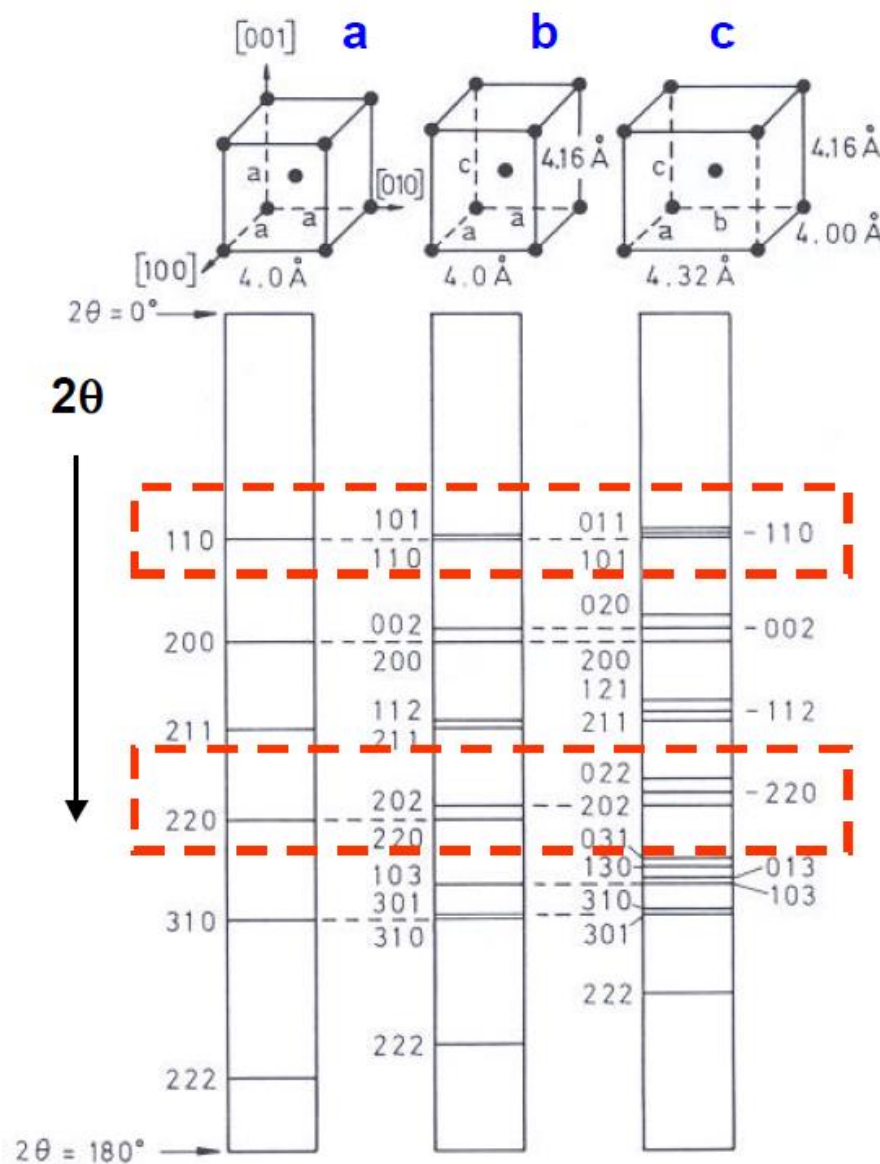
efekt „nakładania się” pików :

regularna $d_{(100)} = d_{(-100)} = d_{(010)} = d_{(0-10)} = d_{(001)} = d_{(00-1)}$

rombowa $d_{(100)} = d_{(-100)} \neq d_{(010)} = d_{(0-10)} \neq d_{(001)} = d_{(00-1)}$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Dyfrakcja na proszkach a symetria kryształu:



- Effect of Symmetry on XRD Pattern

- a. Cubic
 $a=b=c$, (a)
- b. Tetragonal
 $a=b \neq c$ (a and c)
- c. Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$ (a, b and c)

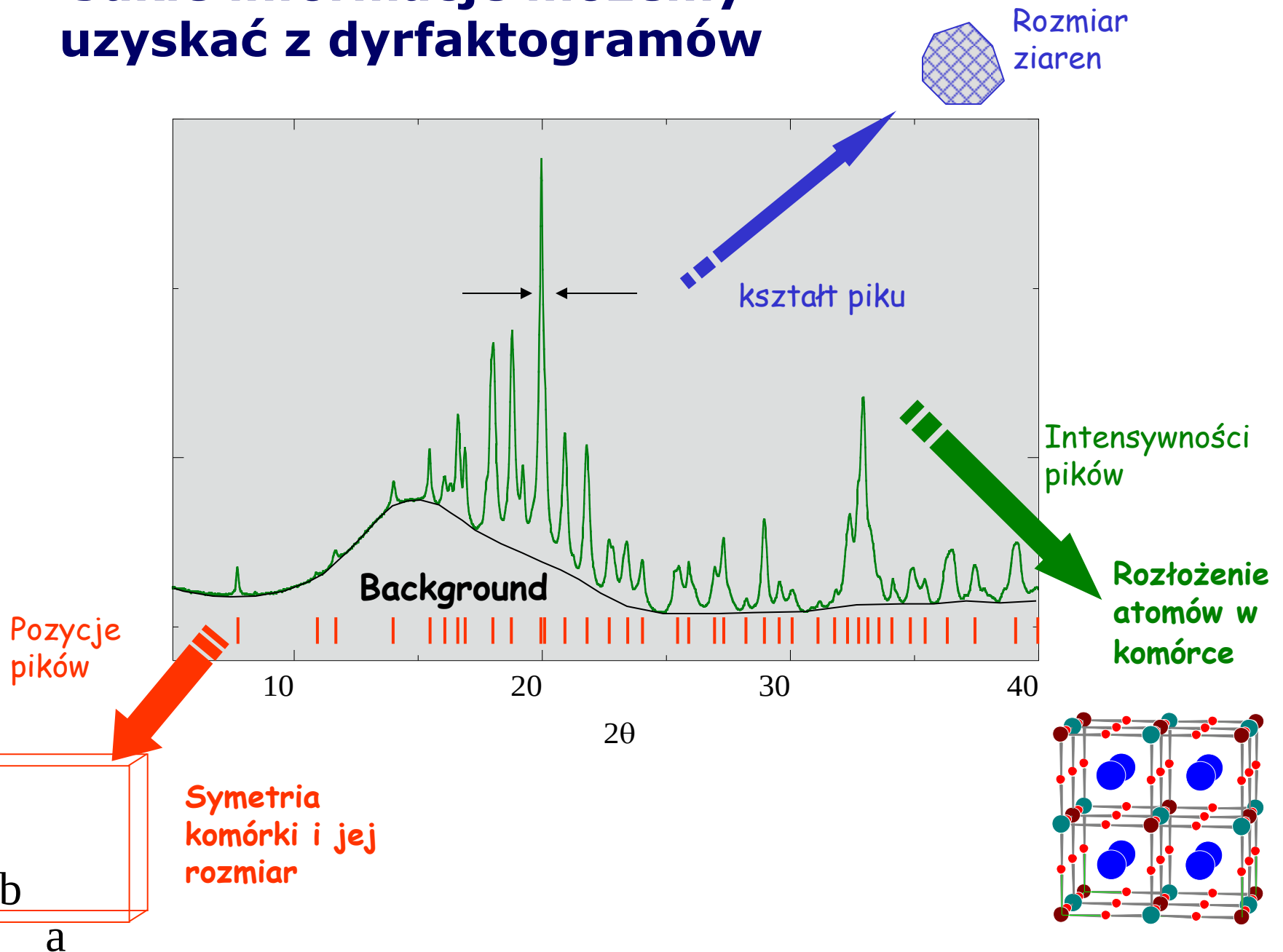
- Number of reflections
- Peak position
- Peak splitting

Table 3.2 Relationship between Bravais lattice and reflections

Crystal type	Bravais Lattice type	Reflections possible present	Reflections necessarily absent
Simple	Primitive	Any h, k, l	None
Body-centered	Body-centered	$h + k + l$ even	$h + k + l$ odd
Face-centered	Face-centered	h, k and l unmixed	h, k and l unmixed
Diamond cubic	Face-centered cubic	As fcc, but if all even and $h + k + l \neq 4N$; then absent	h, k and l mixed and if all even and $h + k + l \neq 4N$
Base-centered	Base-centered	h and k both even or both odd* $h + 2k = 3N$ with l even	h and k mixed*
Hexagonal close-packed	Hexagonal	$h + 2k = 3N \pm 1$ with l odd $h + 2k = 3N \pm 1$ with l even	$h + 2k = 3N$ with l odd

* These relationships apply to a cell centered on the C face. If reflections are present only when h and k are unmixed, or when k and l are unmixed, then the cell is centered on the B or A face, respectively.

Jakie informacje możemy uzyskać z dyfraktogramów



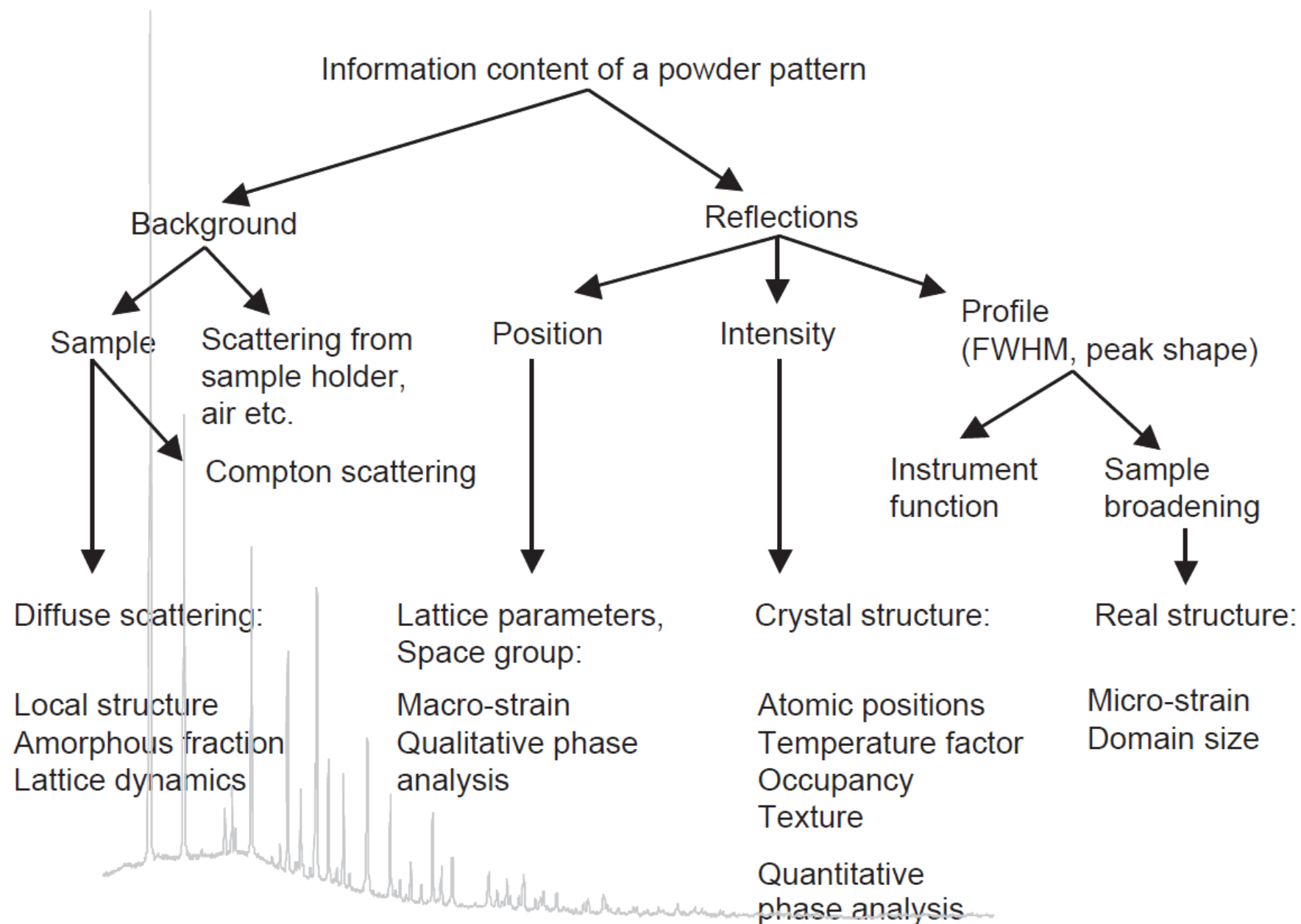


Figure 1 General information content of a powder diffraction pattern.

Identyfikacja związków chemicznych na podstawie pozycji pików dyfrakcyjnych

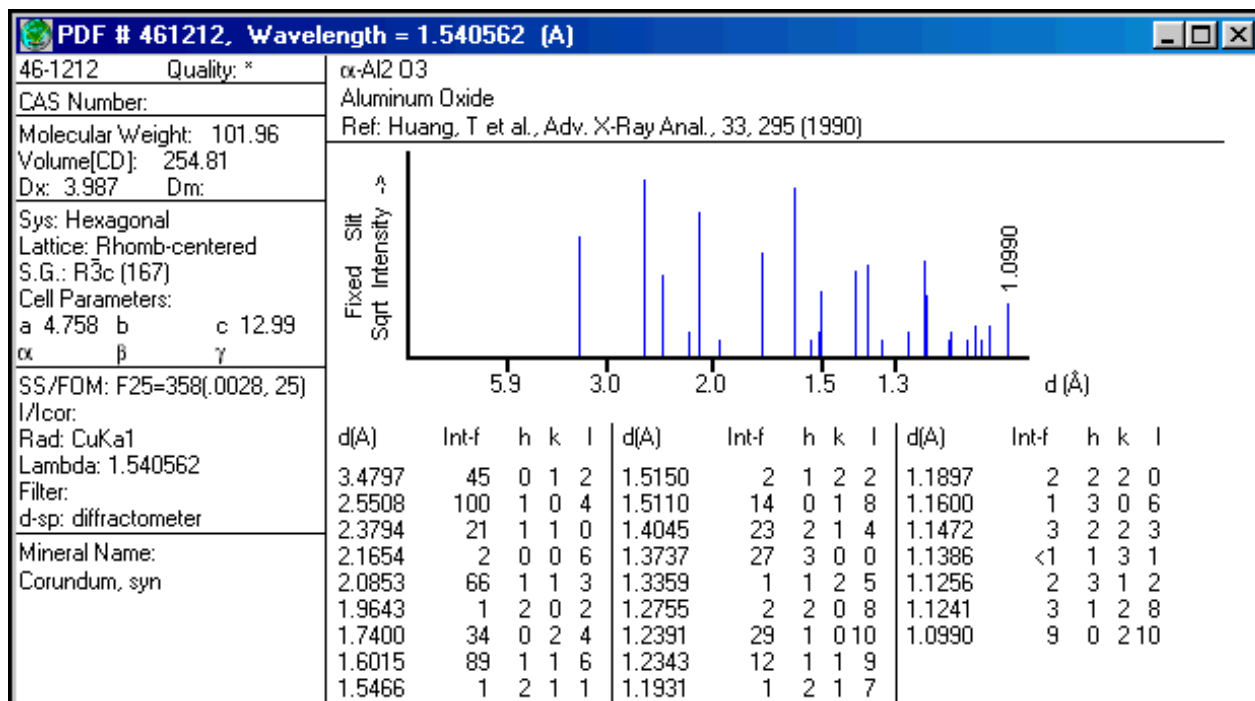
Dyfraktogram jest ‘odciskiem palców’ danego związku chemicznego.

Dyfraktogramy różnych związków chemicznych są katalogowane bazy danych (**database PDF** by the Joint Committee on Powder Diffraction Standard, (**JCPDS**))

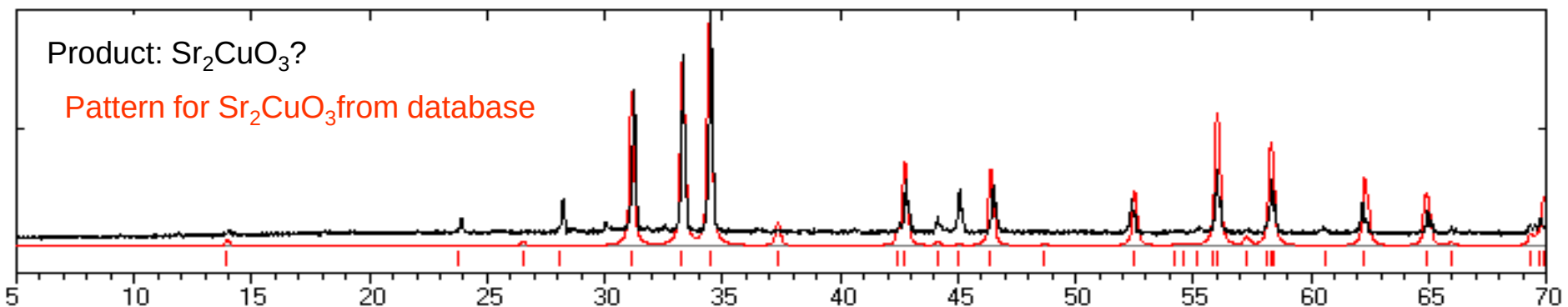
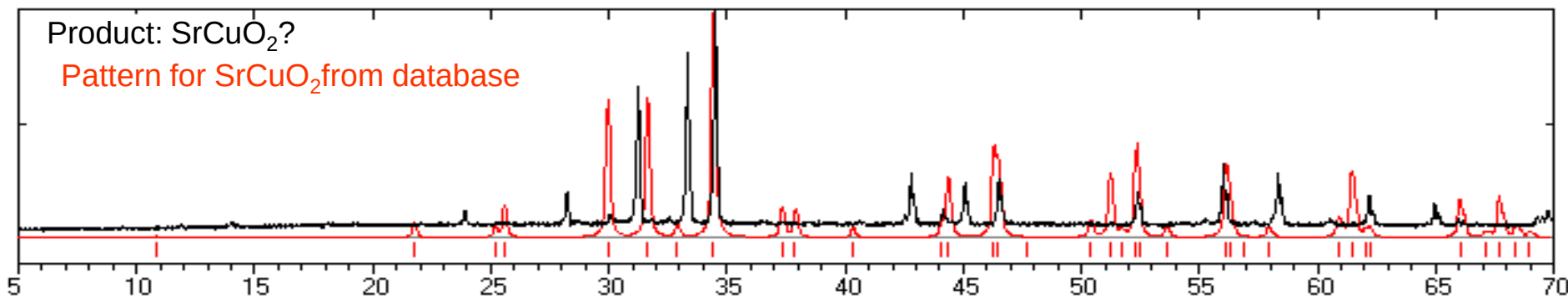
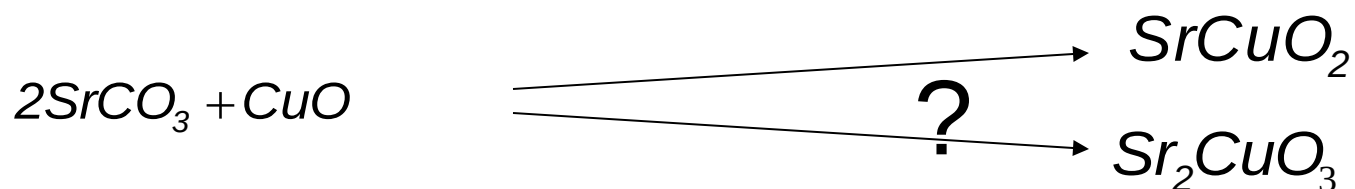
Identyfikacja polega na dopasowaniu mierzonego dyfraktogramu wg pozycji pików oraz ich intensywności do danych zawartych w bazie.

PDF - Powder Diffraction File

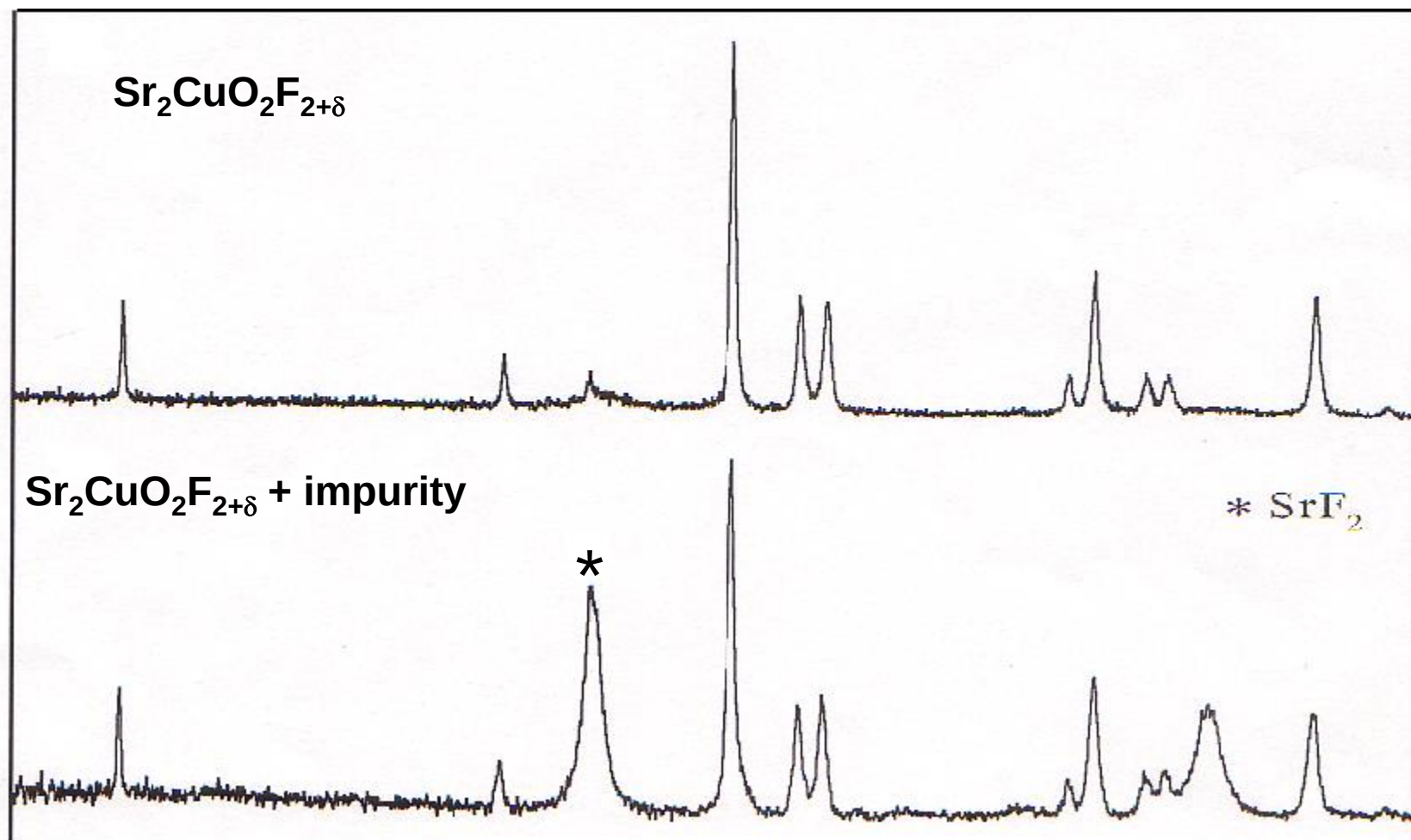
Dane są stale
uzupełniane (2008
database contains
211,107 entries)



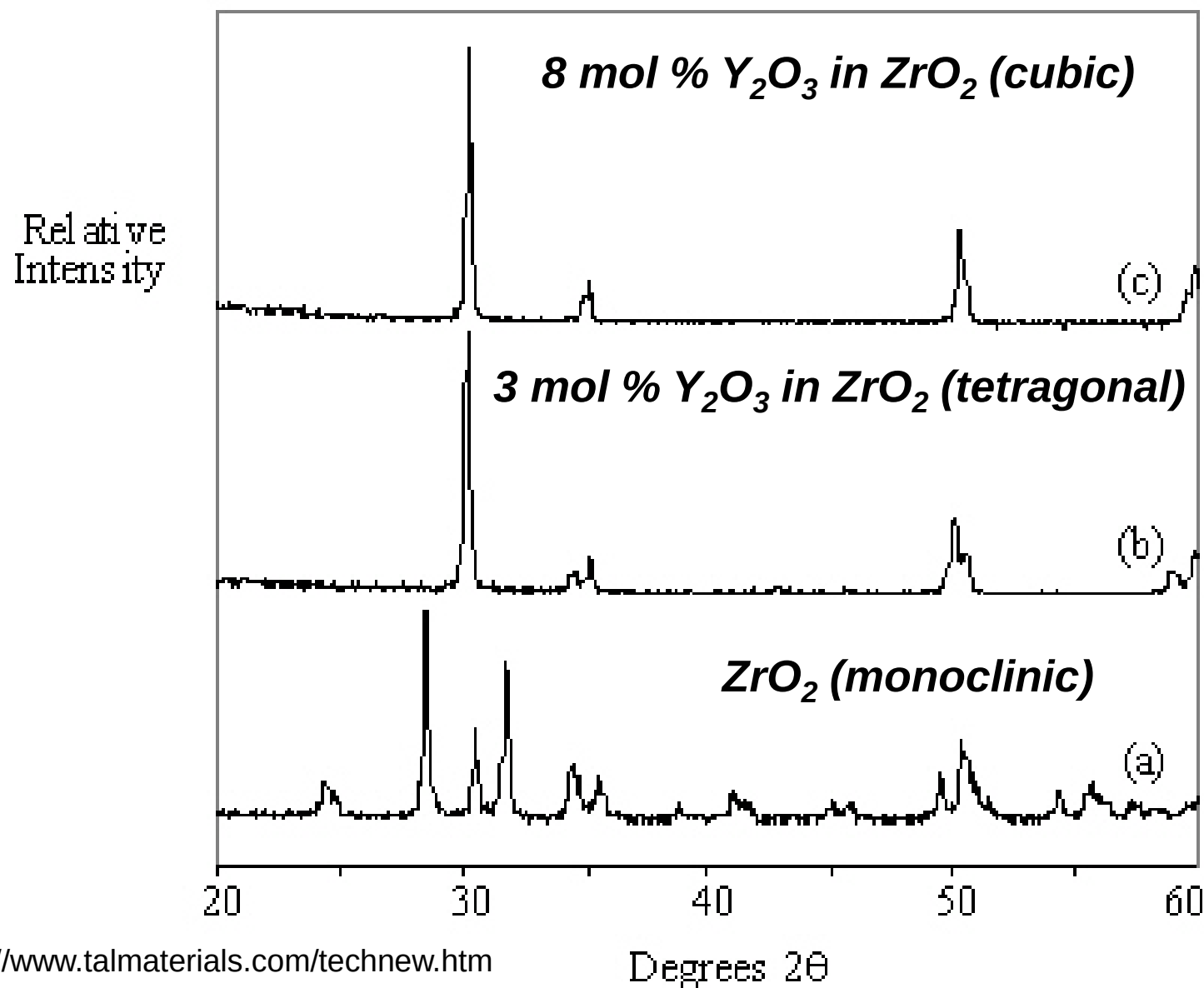
Identyfikacja produktu syntezy



Czystość otrzymanego materiału



Efekty domieszkowania związków

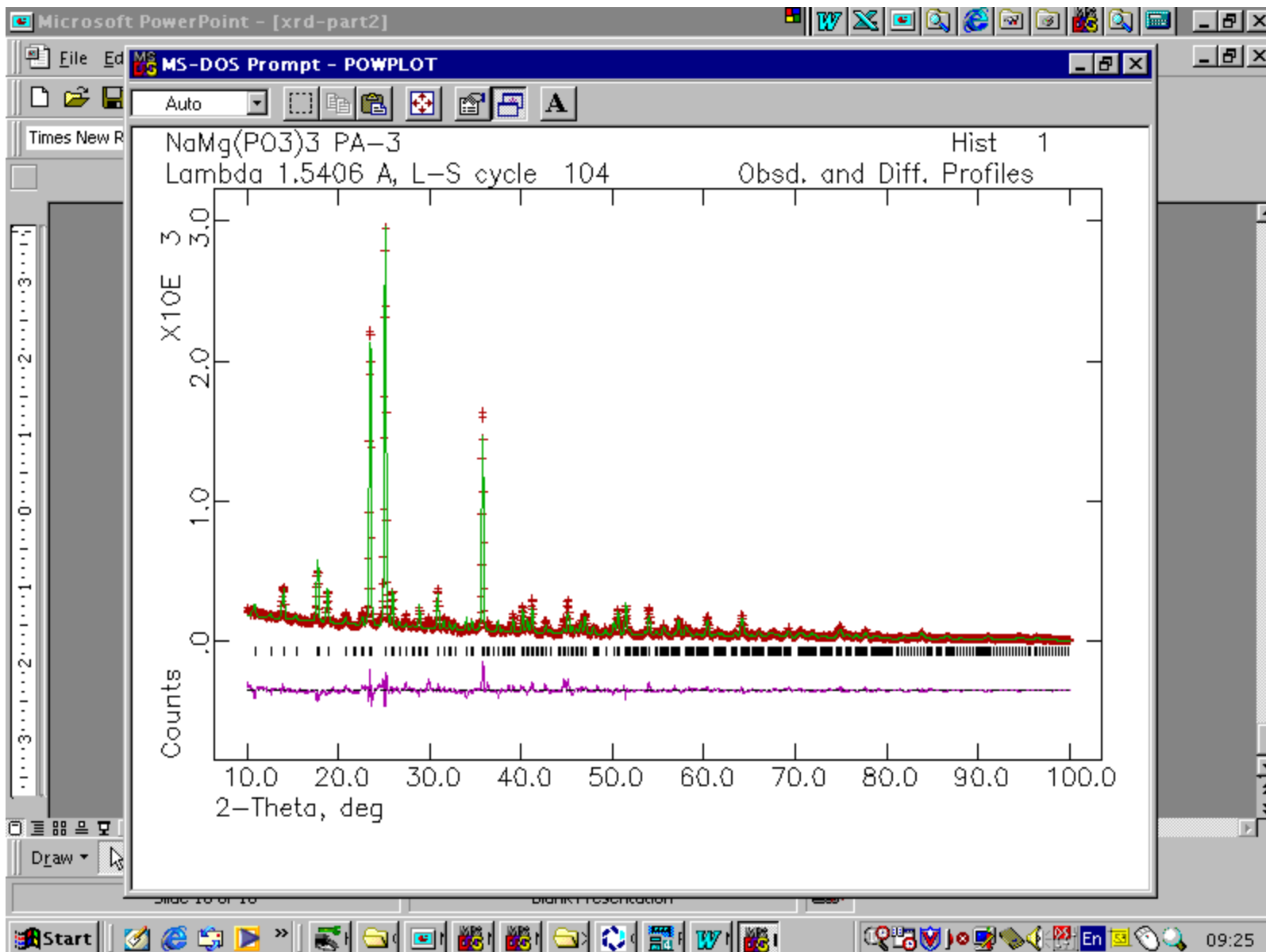


Wyznaczanie podstawowych informacji o strukturze:

- ① Rodzaj struktury → Porównanie dyfraktogramu nieznanego związku chem. ze znanymi dyfraktogramami z bazy PDF (PDF database, calculated patterns)
- ② Indeksowanie → Przypisanie indeksów h,k,l do pików
- ③ Wyznaczanie parametrów komórki → Stosując równanie Bragg'ów

np. dla komórki
o strukturze
regularnej:

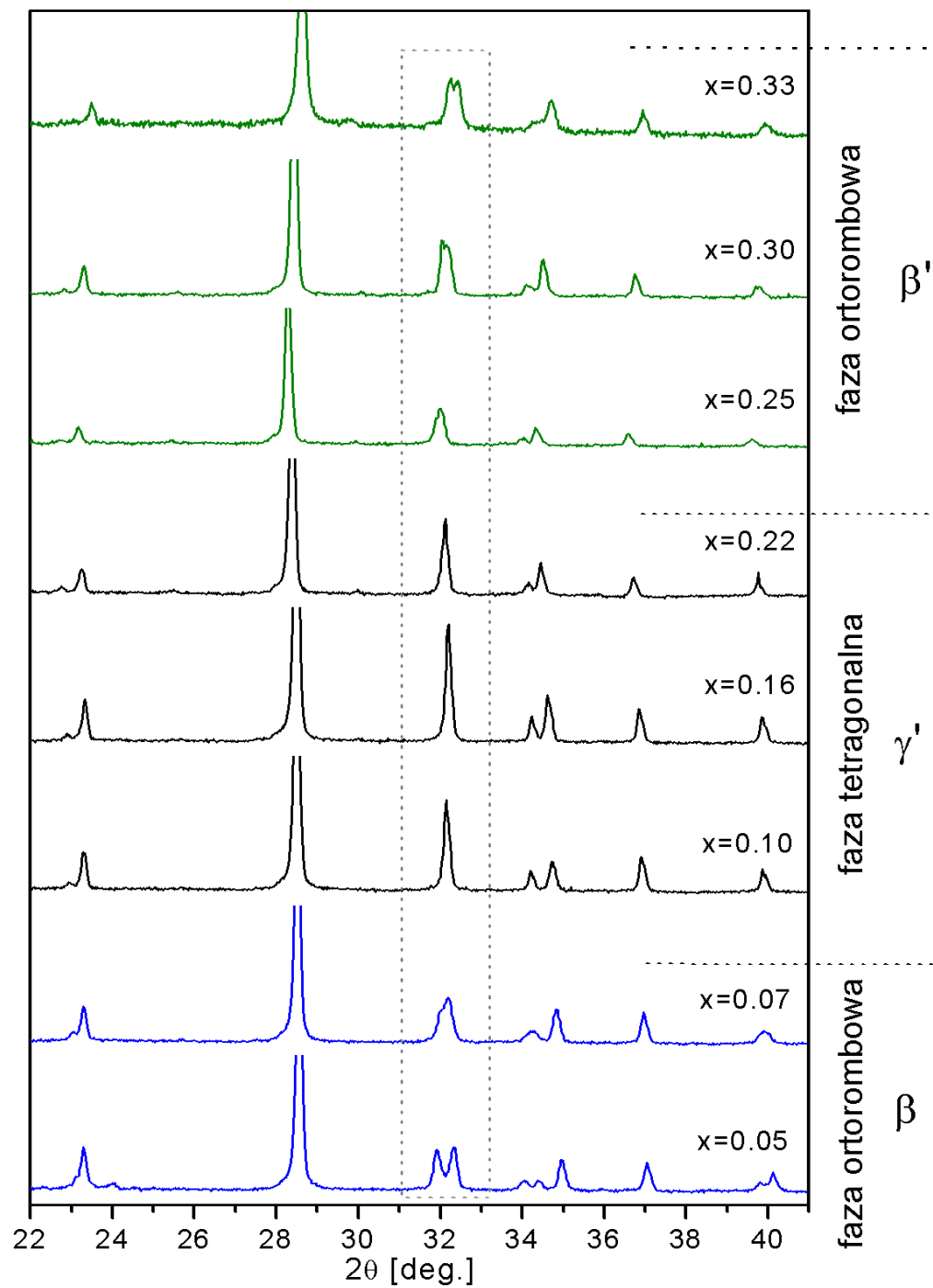
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$
- ④ Stworzenie modelu komórki elementarnej (grupa przestrzenna, pozycje atomów w komórce) – „Udokładnienie” struktury np. przez dopasowanie modelu do danych dyfrakcyjnych met. Rietvelda



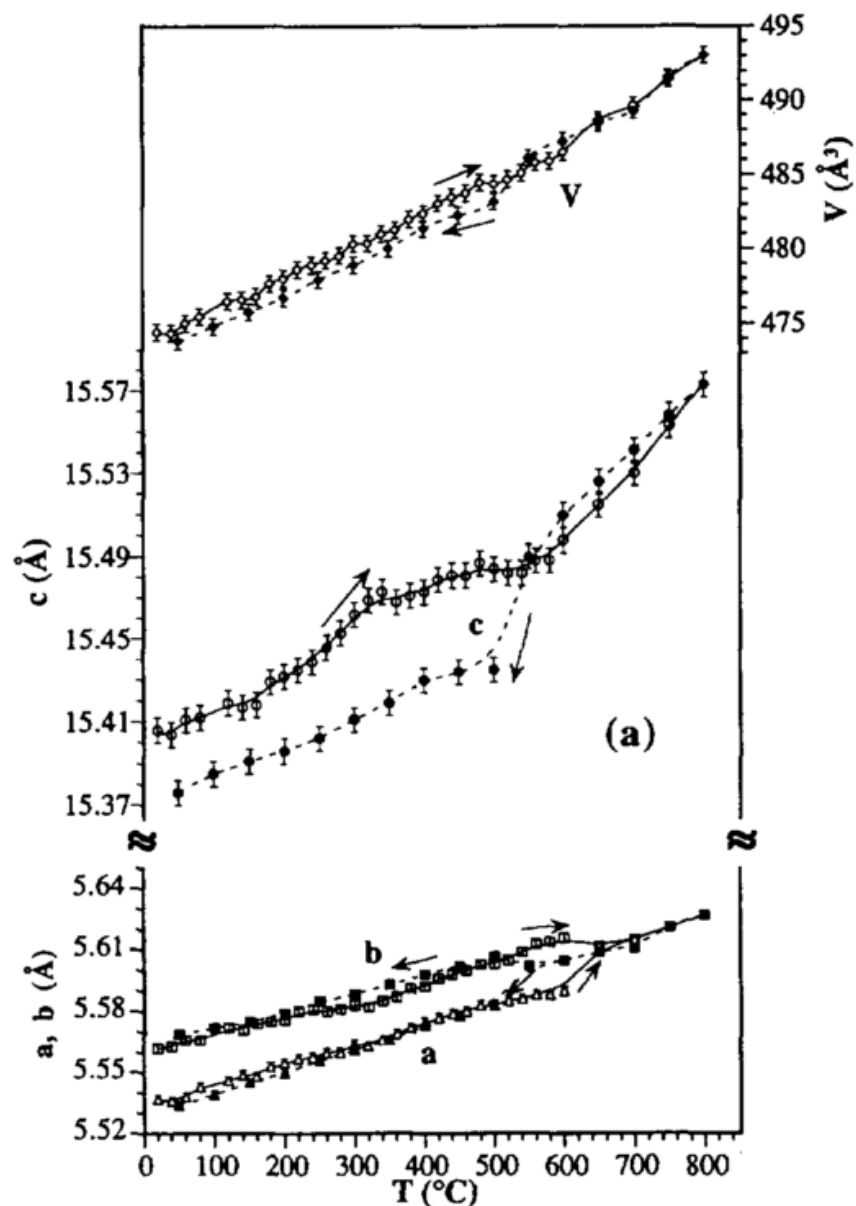
***Zmiany struktury w
funkcji składu
dla materiałów
pokrewnych***

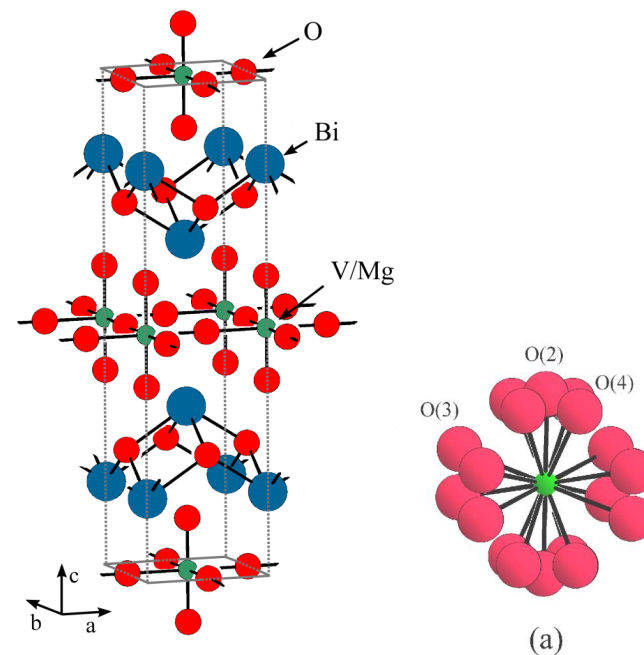
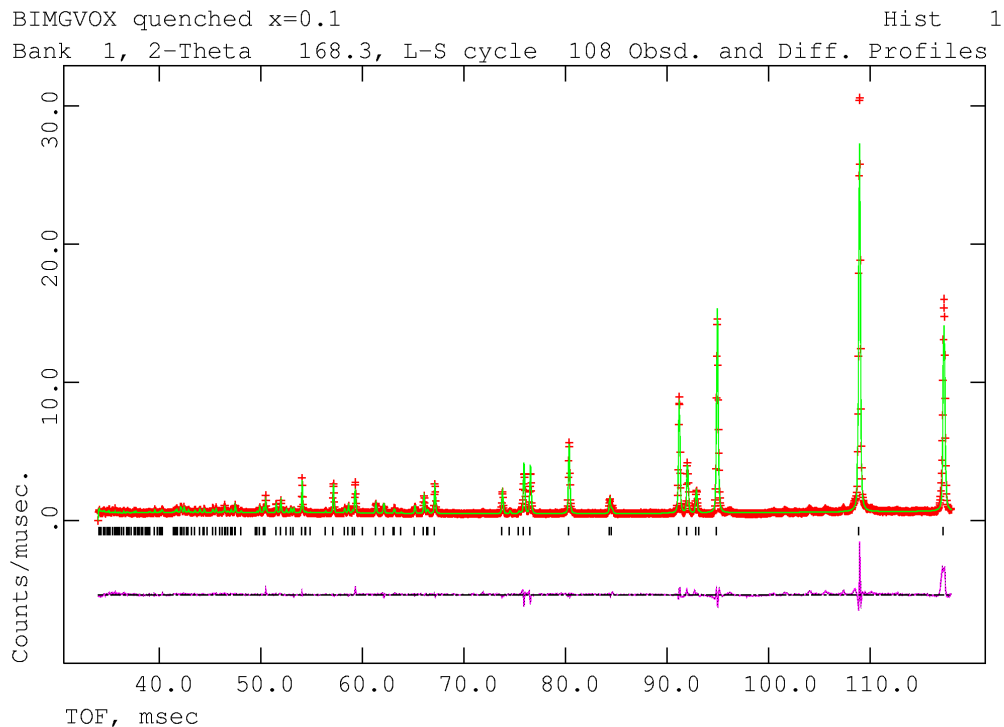


BiMgVOX



Zmiany struktury w funkcji temperatury



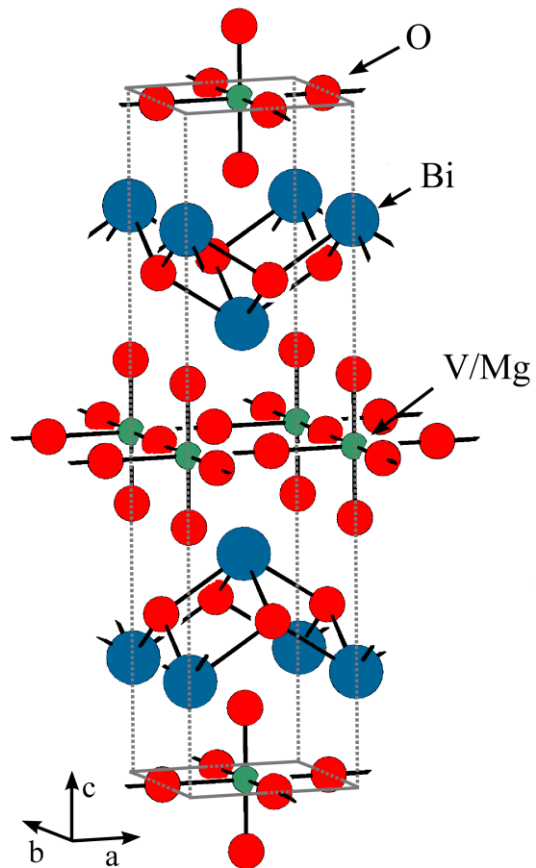


Dyfraktogram neutronów i
dopasowanie modelu
struktury BIMGVOX dla
x=0.10

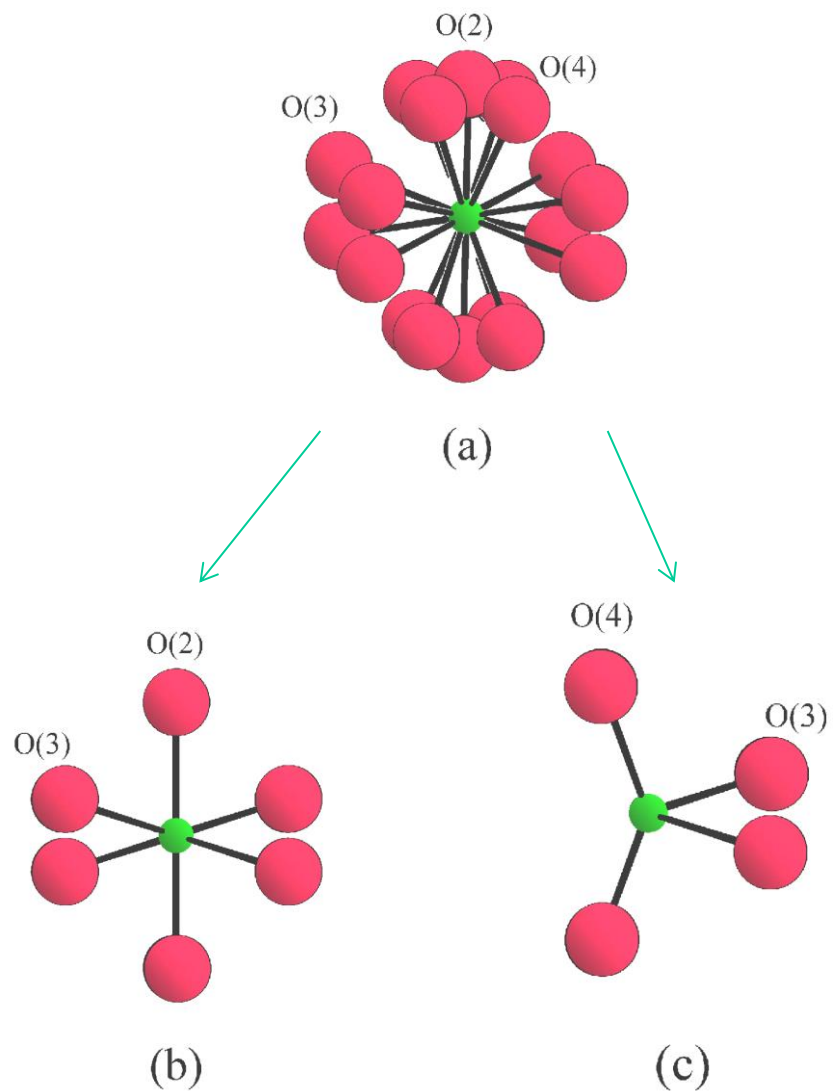
– pomiar próbki gwałtownie
chłodzonej od temperatury
850°C do pokojowej.

Dopasowane parametry określające strukturę
BIMGVOX-u (x = 0.10) dla próbki gwałtownie
schłodzonej przed pomiarem – dyfraktogram
powyżej

atom	położenie	x/a	y/b	z/c	zajętość	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Bi	4e	0.0(-)	0.0(-)	0.16917(7)	1.0(-)	0.0385(5)
V/Mg	2b	0.5(-)	0.5(-)	0.0(-)	0.9/0.1(-)	0.025(-)
O(1)	4d	0.0(-)	0.5(-)	0.25(-)	1.0(-)	0.0342(6)
O(2)	4e	0.5(-)	0.5(-)	0.1097(8)	0.279(10)	0.057(2)
O(3)	8g	0.5(-)	0.0(-)	0.0295(3)	0.319(8)	0.087(2)
O(4)	16n	0.5(-)	0.3160(24)	0.0920(4)	0.180(3)	0.057(2)

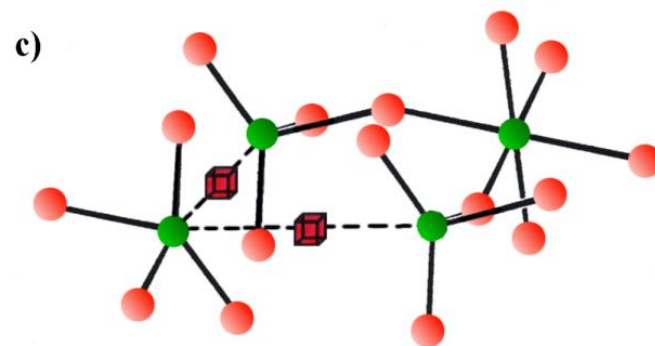
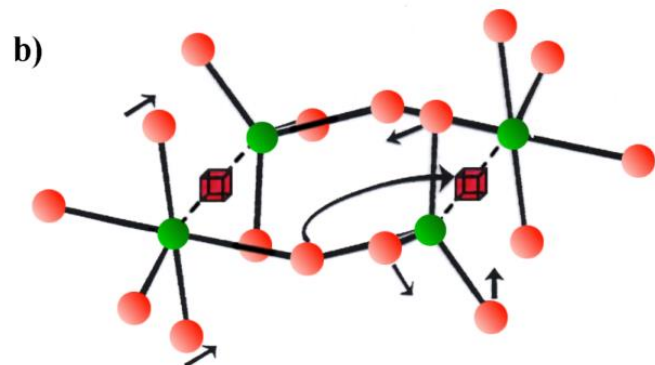
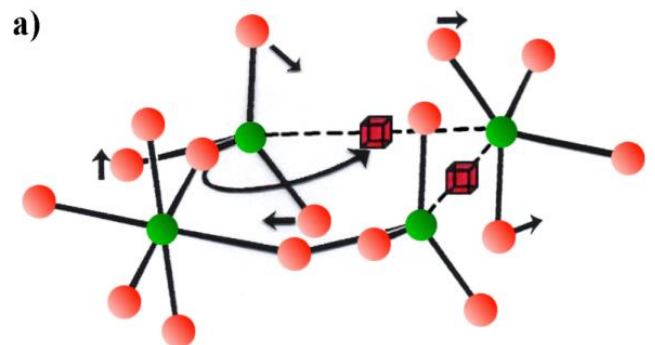


Model komórki
elementarnej
BIMGVOX-u,
przedstawiony bez luk
tlenowych w warstwie
wanadowej



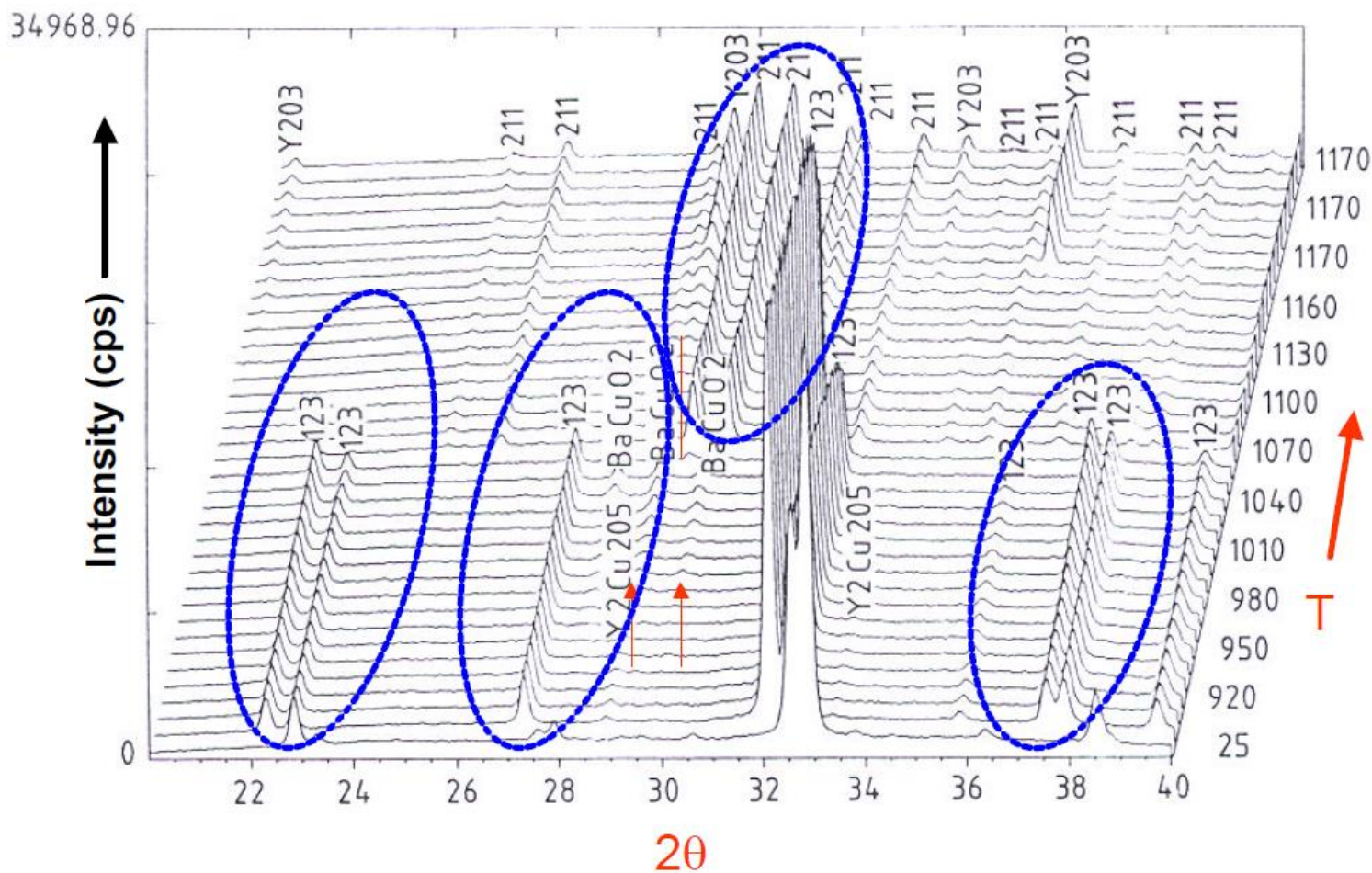
Model przeskoków jonów tlenu w warstwie „wanadowej” BIMGVOX-u.

- a) sytuacja początkowa – konfiguracja trzech tetra- i jednego oktaedru.
- b) stan pośredni-konfiguracja dwóch tetraedrów i dwóch jonów V w koordynacji pięciokrotnej.
- c) Sytuacja końcowa, stan analogiczny do początkowego z przesuniętymi lukami tlenowymi



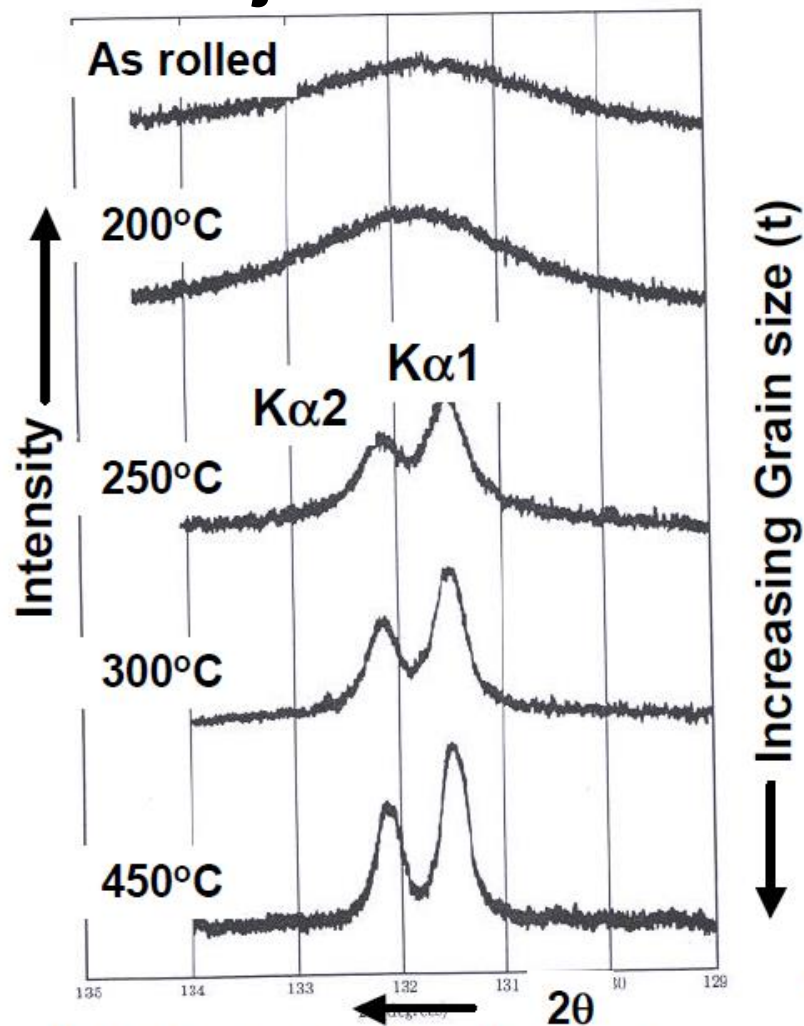
Badanie zmian struktury materiału w funkcji temperatury

Decomposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

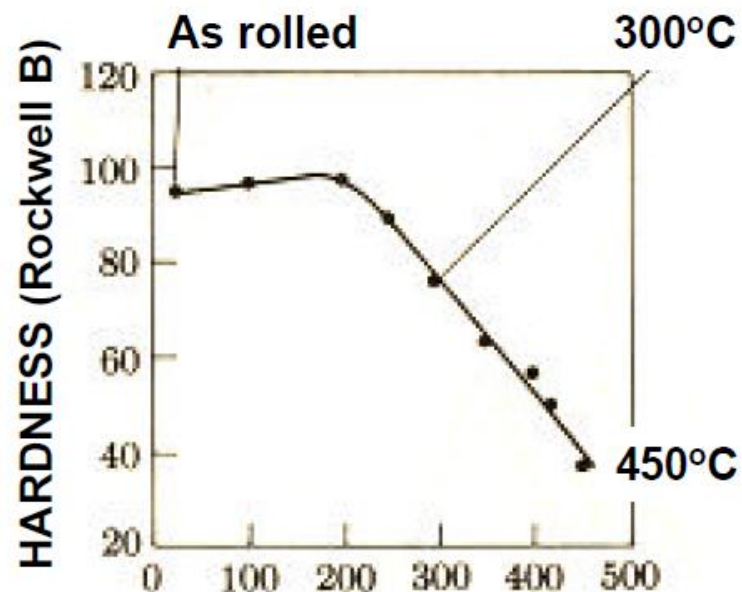


Kształt pików dyfrakcyjnych

Obserwacja zmian rozmiarów krystalitów



(331) Peak of cold-rolled and Annealed 70Cu-30Zn (brass)



ANNEALING TEMPERATURE (°C)

$$B = \frac{0.9 \cdot \lambda}{t \cdot \cos \theta}$$

Peak Broadening
Scherrer Model

As grain size decreases hardness increases and peaks become broader

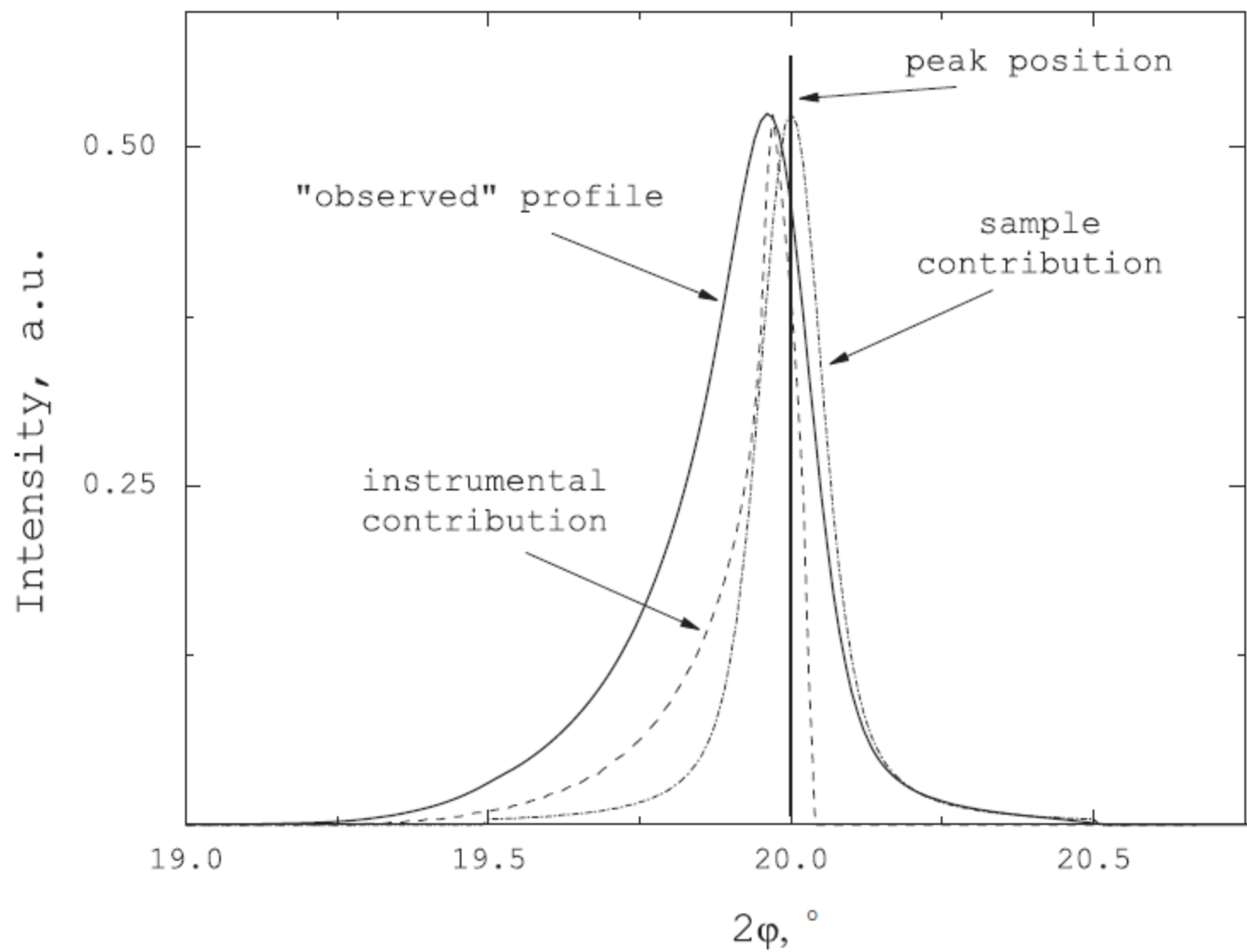


Figure 6.1 Contributions to the observed profile for monochromatic X ray radiation.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta}$$

K approx. 0.9 (0.89 for spherical, 0.94 for cubic crystallites)
 λ wavelength
 θ diffraction angle

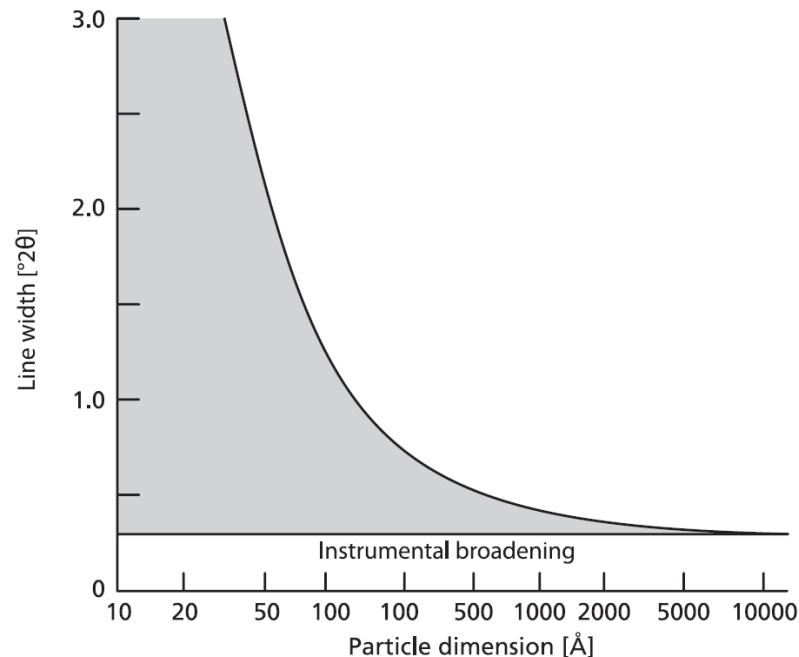
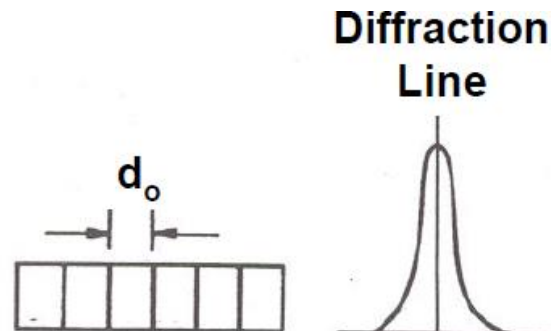


Figure 39. Line broadening as a function of the crystallite size, in addition to instrumental broadening (from JENKINS, SNYDER, 1996)

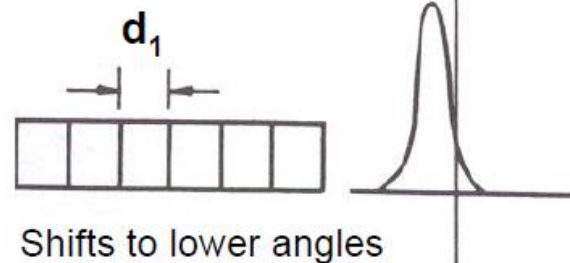
Efekt występowania mikro- naprężeń na pozycje i kształt pików dyfrakcyjnych

No Strain



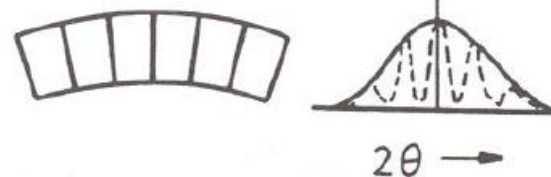
Uniform Strain
 $(d_1 - d_0)/d_0$

Peak moves, no shape changes



Non-uniform Strain
 $d_1 \neq \text{constant}$

Peak broadens



RMS Strain

Exceeds d_0 on top, smaller than d_0 on the bottom

Mikro-napężenia – równanie Wilsona

$$\varepsilon = \frac{\beta_{\varepsilon}}{4 \tan \theta}$$

β_{ε} Broadening of the reflection due to lattice strain
with $\beta_{\varepsilon} = (B^2 - b^2)^{1/2}$ B FWHM of the reflection of the real sample
 b FWHM of the standard reflection
(crystallite size approx. 0.5 to 5 μm)
Note that β_{τ} is indicated in rad!

θ diffraction angle

Wykres Williamson'a-Hall'a

Sposób na wyznaczenie udziału wielkości krystalitów i mikronaprężeń w poszerzeniu pików dyfrakcyjnych

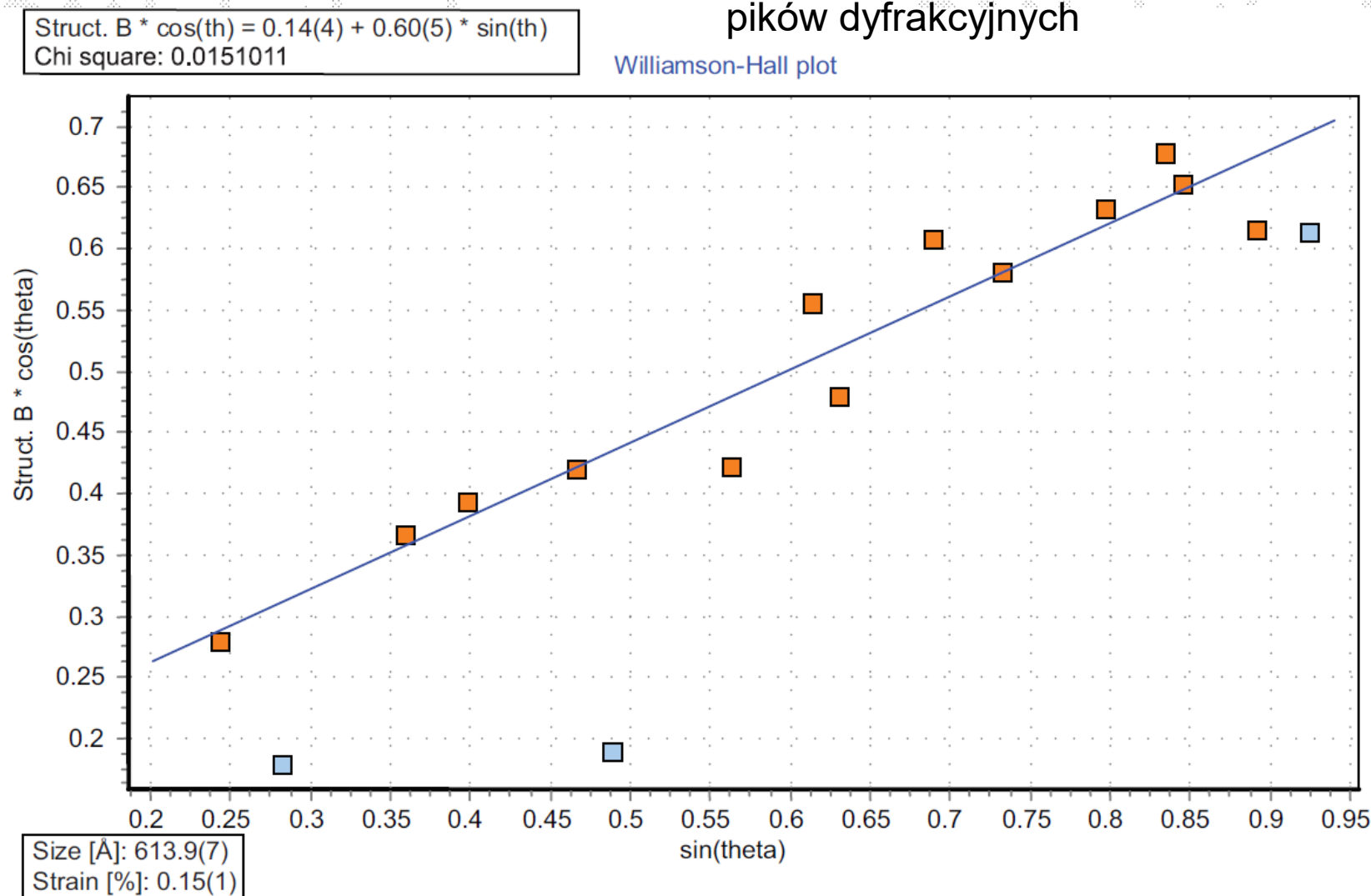


Figure 40. Example of Williamson-Hall plot (blue: excluded peaks)